CARBONSÄUREAMIDE UND POLYAMINE IN DER ANALYTISCHEN CHEMIE VON ÜBERGANGSMETALLEN

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Hansgeorg Kollek
aus ~~Hattorf am Harz~~
Neuenkirchen

Göttingen 1974

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534921_0079

CARBONSÄUREAMIDE UND POLYAMINE IN DER ANALYTISCHEN CHEMIE VON ÜBERGANGSMETALLEN

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Hansgeorg Kollek
aus ~~Hattorf am Harz~~
Neuenkirchen

Göttingen 1974

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

D 7

Referent: Professor Dr. M. Ziegler

Korreferent: Professor Dr. A. Meller

Tag der mündlichen Prüfung: 18.12.1974

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 1972 bis Juli 1974 im Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. M. Ziegler, danke ich für die Überlassung des Themas dieser Arbeit, sowie für seine zahlreichen, wertvollen Diskussionen. Besonders danke ich ihm für sein persönliches Interesse und seine stetige wohlwollende Unterstützung und Förderung dieser Arbeit.

Herrn Professor Dr. O. Glemser, Geschäftsführender Direktor des Anorganisch-Chemischen Institutes, danke ich für die Bereitstellung von Institutsgeräten.

Inhaltsverzeichnis

		Seite
1.	Einführung	1
2.	Das N,N'-Diäthyl-1,2-diaminoäthan-N,N'-dibenzoat und seine Reaktionen mit Tetrachlorogoldsäure(III)	2
2.1.	Einleitung	2
2.2.1.	Die Darstellung und die Eigenschaften des 1,2-Diaminoäthan-N,N'-dibenzoates und des N,N'-Diphenyl-1,2-diaminoäthan-N,N'-dibenzoates	3
2.2.2.	Die Darstellung und Eigenschaften des N,N'-Diäthyl-1,2-diaminoäthan-N,N'-dibenzoates	5
2.2.3.	Die Darstelung des 1,2-diaminoäthan-N,N'-diacetates	6
2.3.	Die Darstellung der N,N'-Diäthyl-1,2-diaminoäthan-N,N'-dibenzoato-tetrachlorogoldsäure(III)	7
2.4.	Die möglichen Strukturen des N,N'-Diäthyl-1,2-diaminoäthan-N,N'-dibenzoates und des 1,2-Diaminoäthan-N,N'-diacetates und seiner Goldverbindungen	8
2.4.1.	Das N,N'-Diäthyl-1,2-diaminoäthan-N,N'-dibenzoat und das 1,2-Diaminoäthan-N,N'-diacetat	8

2.4.2. Die N,N'-Diäthyl-1,2-diaminoäthan-N,N'-dibenzoato-tetrachlorogoldsäure(III) und die 1,2-Diaminoäthan-N,N'-diacetato-tetrachlorogoldsäure(III) 12

2.4.2.1. Die IR-Spektren der beiden Goldverbindungen 12

2.4.2.2. Folgerungen zur Struktur der Goldverbindungen aus den IR-Spektren 14

2.5. Die extraktiv-photometrische Bestimmung des Goldes mit N,N'-Diäthyl-1,2-diaminoäthan-N,N'-dibenzoat 19

2.5.1. Die Herstellung der Extraktionslösung 19

2.5.2. Die Spektren des Goldextraktes und der Blindlösung 20

2.5.3 Die Abhängigkeit der Extraktion von der Säurekonzentration 21

2.5.4. Die Abhängigkeit der Extraktion von der Reagensmenge 23

2.5.5. Die Arbeitsvorschrift zur extraktiv-photometrischen Bestimmung des Goldes 24

2.5.5.1. Reagenzien und Lösungen 25

2.5.6. Die Bestimmung des Goldes neben verschiedenen Begleitionen 26

2.5.6.1. Die Bestimmung des Goldes neben Kupfer, Kobalt und Nickel 26

2.5.6.2. Die Bestimmung des Goldes neben Eisen, Antimon und Wismut 28

2.5.6.3. Die Spezifität der Goldbestimmung neben Iridium, Palladium, Rhodium und Platin 28

2.5.6.4. Die Spezifität der Goldbestimmung neben Phosphat und Nitrat 30

2.5.7. Zusammenfassung der erreichten Spezifitäten 31

3. Reaktionen von anorganischen Säuren mit Polyamid 32

3.1. Die Sorption von Tetrachlorogoldsäure(III) an Polyamid 32

3.1.1. Die Elution des Goldes vom Polyamid-Austauscher 32

3.1.2. Die Kapazität von Polyamid bei der Sorption von Tetrachlorogoldsäure(III) 34

3.1.3.1. Die photometrische Bestimmung des Goldes 36

3.1.3.2. Die gravimetrische Bestimmung des Goldes nach der Sorption 37

3.1.4. Arbeitsvorschrift zur Sorption und anschließenden photometrischen Bestimmung des Goldes 38

3.1.4.1. Vorbereiten der Austauschersäule 38

3.1.4.2. Die Sorption des Goldes 40

3.1.4.3. Elution und Photometrie des Goldes 40

3.1.4.4. Die Aufstellung der Eichkurve 41

3.1.4.5. Reagenzien und Lösungen 42

3.1.5. Die Spezifitäten der Goldbestimmung neben verschiedenen Begleitionen 43
3.1.5.1. Die Spezifitäten neben Eisen, Kupfer, Kobalt, Nickel und Chrom 43
3.1.5.2. Die Spezifitäten der Goldbestimmung neben Quecksilber, Arsen, Antimon und Wismut 45
3.1.5.3. Die Spezifitäten der Goldbestimmung neben Blei und Silber 46
3.1.5.4. Die Spezifitäten der Goldbestimmung neben einigen Platinmetallen 48
3.1.5.5. Die Spezifitäten der Goldbestimmung neben einigen nicht komplexen Anionen 48
3.1.5.6. Die Bestimmung des Goldes in einigen Modellösungen 51
3.1.6. Zusammenfassung der Bestimmung des Goldes durch Sorption an Polyamid 52
3.2. Die mögliche Struktur der Gold-Polyamid-Verbindung 54
3.3. Die Sorption anorganischer Säuren an Polyamid 58
3.3.1. Die Sorption von Salzsäure und Perchlorsäure 58
3.3.1.1. Arbeitsvorschrift 58
3.3.1.2. Die Sorptionskurven 62
3.3.2. Die Sorption weiterer anorganischer Säuren 63

3.3.3.	Diskussion der Form der Sorptionskurven	64
3.3.3.1.	Die Höhe der Sorptionskapazitäten	64
3.3.3.2.	Die Form der Sorptionskurven	66
4.	Einige Verbindungen N,N'-disubstituierter 1,2-Diaminoäthane	70
4.1.	Das N,N'-Diäthyl-1,2-diaminoäthan und einige seiner Verbindungen	70
4.1.1.	Das N,N'-Diäthyl-1,2-diaminoäthan	70
4.1.2.1.	Das N,N'-Diäthyl-1,2-diaminoäthan-dihydrogenchlorid	71
4.1.2.2.	Das N,N'-Diäthyl-1,2-diaminoäthan-dihydrogenchlorid (d_4)	72
4.1.3.	Das N,N'-Diäthyl-1,2-diaminoäthan-trihydrat	74
4.1.4.	Das Bis(N,N'-Diäthyl-1,2-diaminoäthan)-kupfer(II)-chlorid-dihydrat	77
4.2.	Das N,N'-Diphenyl-1,2-diaminoäthan und einige seiner Verbindungen	78
4.2.1.	Das N,N'-Diphenyl-1,2-diaminoäthan	79
4.2.2.	Das N,N'-Diphenyl-1,2-diaminoäthan-dihydrogenchlorid	79
4.2.3.	Das Bis(N,N'-Diphenyl-1,2-diaminoäthan)-kupfer(II)-chlorid	79
5.	Einige Verbindungen des Polyäthylenimins und ihre Verwendbarkeit als Austauscher für Übergangsmetallionen	83
5.1.	Polyäthylenimin und Wasser	83
5.2.	Polyäthylenimin-Zellulosen	85

5.2.1.	Polyäthylenimin-Zellulose niedriger Kapazität	85
5.2.2.	Polyäthylenimin-Zellulose mit hoher Kapazität	87
5.3.	Das N-Nitrosopolyäthylenimin	89
5.3.1.	Die Darstellung eines N-Nitrosopolyäthylenimin-Austauschers	89
5.3.2.	Die Eigenschaften des N-Nitrosopolyäthylenimin-Austauschers	90
5.3.3.	Das IR-Spektrum des N-Nitrosopolyäthylenimins	92
5.4.	Das Ammoniumchlorid des Polyäthylenimins	94
5.5.	Die Amide des Polyäthylenimins	94
5.5.1.	Das Benzamid des Polyäthylenimins	95
5.5.2.	Das Acetamid und das Propionamid des Polyäthylenimins	97
5.5.3.	Die Umsetzung des Polyäthylenimins mit Oxalsäure	97
6.	Die Darstellung von Polybutylenglykol und seine Anwendung als Austauscher	99
6.1.	Die Darstellung von Polybutylenglykol	99
6.2.	Die Anwendung von Polybutylenglykol als Austauscher	100
7.	Zusammenfassung	102
8.	Literaturverzeichnis	104
	Lebenslauf	108

1. Einführung

Reaktionen von Carbonsäureamiden mit Übergangsmetallsalzen sind seit längerer Zeit bekannt. In der analytischen Chemie werden eine ganze Reihe von Thiocarbonsäureamiden zur Bestimmung von Übergangsmetallionen eingesetzt. Als Beispiele seien hier nur die Dithiocarbaminate und der Rubeanwasserstoff genannt. Die Anwendung von N-substituierten Carbonsäureamiden, die nur eine einfache Amidstruktur besitzen, wurden zuerst von ZIEGLER und BARTH[15, 16] zur Extraktiv-Photometrie des Goldes eingeführt.

Es wurde nun untersucht, in welcher Weise Carbonsäureamide, die mehrere Amidgruppen enthalten, Reaktionen liefern, die in der analytischen Chemie Anwendung finden können. Hierbei wurde das Schwergewicht auf die Bestimmung des Goldes gelegt.

Bei den Versuchen zur Darstellung von Polyamiden aus Polyäthylenimin wurden eine Reihe von Substanzen gefunden, die hauptsächlich als Polyamine reagieren. Die Anwendung dieser Substanzen als Austauscher für Übergangsmetallionen wurden untersucht.

2. Das N,N'-Diäthyl-1,2-diaminoäthan-N,N'-dibenzoat und seine Reaktionen mit Tetrachlorogoldsäure(III)

2.1. Einleitung

N-Alkyl- und N,N-Dialkylcarbonsäureamide reagieren mit vielen Übergangsmetallsalzen und komplexen Säuren von Übergangsmetallen. Besonders gut untersucht sind die Verbindungen der N-Alkyl- und N,N-Dialkyl-acetamide. Eine Auswahl der Literatur der letzten Jahre zu diesem Gebiet ist unter den Nummern 1 - 14 im Literaturverzeichnis angeführt. ZIEGLER, BARTH und WINKLER[15, 16] beschreiben als erste Verbindungen des N,N-Dimethylacetamides mit komplexen Übergangsmetallsäuren, und das N,N-Dicyclohexylbenzamid wurde von BARTH[16] zur extraktiv-photometrischen Bestimmung der Tetrachlorogoldsäure(III) verwendet.

Für die Verbindung des N,N-Dimethylacetamides mit Tetrachlorogoldsäure(III) wird von den Autoren ein 2 : 1 -Komplex angegeben. Mit Hilfe von Carbonsäurediamiden des 1,2-Diaminoäthans oder seiner N,N'-dialkylierter Derivate sollte es möglich sein, 1 : 1 -Komplexe darzustellen und bei der Extraktiv-Photometrie mit einem solchen Diamid bessere Spezifitäten neben einigen Begleitionen zu erreichen.

Es zeigte sich bei BARTHs und eigenen Versuchen, daß N,N-Dialkylbenzamide unter den Carbonsäureamiden am besten zur Extraktion des Goldes geeignet sind. Außerdem

sind sie leicht mit guten Ausbeuten nach der Methode von SCHOTTEN und BAUMANN darzustellen.

Es wurde nun untersucht, wie sich die Benzamide des 1,2-Diaminoäthans, des N,N'-Diphenyl-1,2-diaminoäthans und des N,N'-Diäthyl-1,2-diaminoäthans gegenüber komplexen Übergangsmetallsäuren verhalten und wie sie zur flüssig-flüssig Extraktion verwendet werden können.

2.2.1. Die Darstellung und die Eigenschaften des 1,2-Diaminoäthan-N,N'-dibenzoates und des N,N'-Diphenyl-1,2-diaminoäthan-N,N'-dibenzoates

Beide Amide wurden aus den Aminen nach der Methode von SCHOTTEN und BAUMANN[17] dargestellt. Hierbei wurde wie in der in Kapitel 2.2.2. gegebenen Vorschrift verfahren. Die IR-Spektren (aufgenommen als KBr-Preßlinge) sind in den Abb. 1 und 2 wiedergegeben.

Das Dibenzamid des 1,2-Diaminoäthans war nicht zu Extraktionen geeignet, da kein Lösungsmittel gefunden wurde.

Das N,N'-Diphenyl-1,2-diaminoäthan-N,N'-dibenzoat (Fp. 196,5° C) löst sich gut in Dichlormethan und extrahiert in einer solchen Lösung sehr gut Tetrachloro- bzw. Tetrabromogoldsäure(III). Allerdings absorbiert das Diamid stark im nahen Ultraviolett, so daß die photometrische Bestimmung des Goldes als Bromo- oder Chloro-Komplex in Gegenwart des Diamides stark gestört wird.

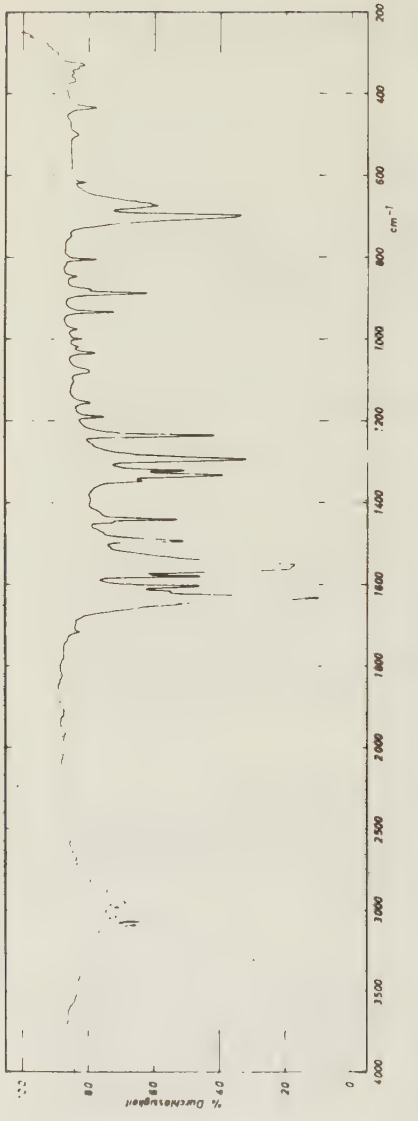


Abb. 1 IR-Spektrum des 1,2-Diaminoäthan-N,N'-dibenzoates

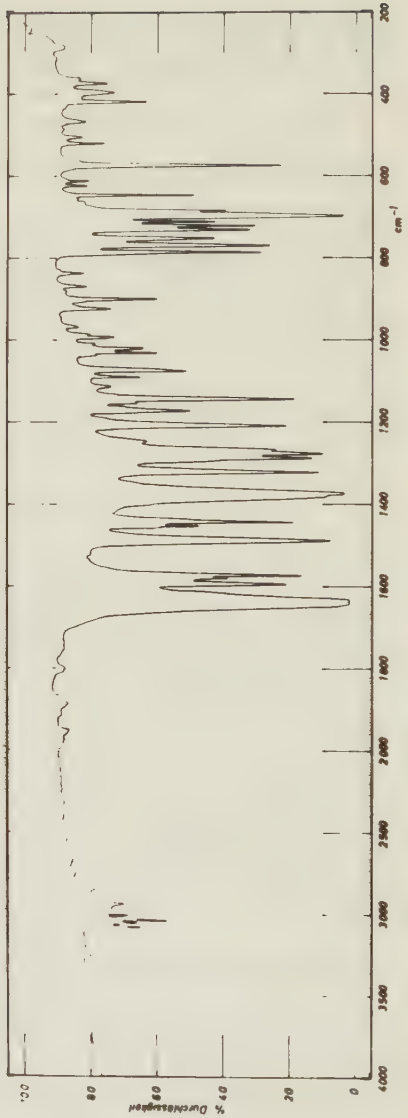


Abb. 2 IR-Spektrum des N,N'-Diphenyl-1,2-diaminoäthan-N,N'-dibenzoates

Das N,N'-Diäthyl-1,2-diaminoäthan-N,N'-dibenzoat besitzt die genannten störenden Eigenschaften nicht, und die Spezifität der Gold-Extraktion ist, wie qualitative Vorversuche zeigten, besser als beim Diphenyl-Derivat. Deshalb wurden die folgenden Versuche auf das Diäthyl-Derivat beschränkt.

2.2.2. Die Darstellung und Eigenschaften des N,N'-Diäthyl-1,2-diaminoäthan-N,N'-dibenzoates

Zur Darstellung des Amides wurde die SCHOTTEN-BAUMANN-Methode angewendet[17]. Diese Reaktion zeigt hier mehrere Vorteile: Sie verläuft in Bezug auf das eingesetzte N,N'-Diäthyl-1,2-diaminoäthan nahezu quantitativ und das Amid fällt in guter Reinheit an.

Das Diamid wurde nach folgender Vorschrift dargestellt: Zu 10,6 g (0,1 Mol) N,N'-Diäthyl-1,2-diaminoäthan gelöst in 150 ml 2 n Natronlauge wurden innerhalb einer halben Stunde 42,3 g (0,3 Mol) Benzoylchlorid unter kräftigem Rühren zugetropft. Dabei wurde darauf geachtet, daß die Lösung immer deutlich alkalisch reagierte. Nach dem Zutropfen wurde so lange weitergerührt, bis der Geruch des Benzoylchlorides verschwunden war. Das ausgefallene Amid wurde abgesaugt und mit Wasser gewaschen (Rohausbeute: 98 % bezogen auf das eingesetzte Amin). Das Rohprodukt wurde einmal aus viel schwach alkalischem Wasser und einmal aus Wasser/Methanol

umkristallisiert (Ausbeute 75 % , bezogen auf das eingesetzte Amin, Fp. 113° C, das IR-Spektrum ist in Kap. 2.4.1. wiedergegeben).

Das Diamid löst sich gut in Alkohol und Äther. Es ist löslich in konzentrierter Salzsäure. In trockenem Dichlormethan ist es mäßig löslich, bei Gegenwart von Wasser können aber mehr als 15 %ige Lösungen hergestellt werden, da Wassermoleküle wahrscheinlich eine Mittlerrolle zwischen dem Lösungsmittel und dem Diamid übernehmen.

Die verwendeten Reagenzien und Lösungen sind in Kap. 2.5.5.1. aufgeführt.

2.2.3. Die Darstellung des 1,2-Diaminoäthan-N,N'-diacetates

Bei diesem Amid war die Methode nach SCHOTTEN-BAUMANN nicht anwendbar. Auch die Verwendung von Acetylchlorid in Dioxan mit Triäthylamin als Hilfsbase führte wegen der hohen Basizität des 1,2-Diaminoäthans nicht zur Darstellung des Diamides, es kommt wahrscheinlich nur zu einer teilweisen Umsetzung der NH-Gruppen.

Für die Darstellung des 1,2-Diaminoäthan-N,N'-diacetates wurden 1,2-Diaminoäthan und Essigsäureäthylester im molaren Verhältnis 1 : 2 mehrere Stunden zum Sieden erhitzt. Anschließend wurden überschüssiges Amin und Ester und der entstandene Alkohol abdestilliert und das

Amid aus Wasser umkristallisiert. Das IR-Spektrum ist in der Abb. 4 wiedergegeben.

Die Darstellung des N,N'-Diäthyl-1,2-diaminoäthan-N,N'-diacetates gelang nur mit sehr kleinen Ausbeuten, so daß auf eine nähere Untersuchung, besonders der Gold-Verbindung, verzichtet werden mußte.

2.3. Die Darstellung der N,N'-Diäthyl-1,2-diaminoäthan-N,N'-dibenzoato-tetrachlorogoldsäure(III)

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde das Diamid in konzentrierter Salzsäure gelöst und langsam zu einer Lösung von Tetrachlorogoldsäure(III) in konzentrierter Salzsäure zugetropft. Es fiel ein pulvriger, gelber Niederschlag aus, der über Nacht im Vakuum über Phosphorpentoxid getrocknet wurde. Die Fällung ist, bezogen auf das eingesetzte Gold, nahezu quantitativ (Fp. 140° C, Zersetzung).

Die Analyse ergab folgende Werte, die auf einen 1 : 1-Komplex hindeuten:

$[C_6H_5CON(C_2H_5)\text{-}(CH_2)_2\text{-}(C_2H_5)NCOC_6H_5]H[AuCl_4]$

Molgewicht: 648,2

Element bestimmt	berechnet	gefunden+
Au	30,39 %	30,01 %
Cl	21,88 %	21,30 %
N	4,32 %	4,37 %

+ Die Analyse wurde von Fa. Beller, Göttingen, ausgeführt

Der Komplex ist nicht unzersetzt löslich, sodaß kein NMR-Spektrum aufgenommen werden konnte.

Es gelang nicht, andere feste Komplexe des N,N'-Diäthyl-1,2-diaminoäthan-N,N'-dibenzoates darzustellen. Ölige Verbindungen, die sich in Lösung leicht zersetzten, bildeten sich mit Tetrachloroeisensäure(III), mit Tetra- oder Hexa-thiocyanatokobaltsäure(II) und einem Wismut-Chloro-Komplex. Sie konnten aber alle nicht rein dargestellt werden.

Die 1,2-Diaminoäthan-N,N'-diacetato-tetrachlorogoldsäure(III) wurde nach der obengenannten Vorschrift hergestellt. Sie diente vor allen Dingen zu Vergleichszwecken bei der Untersuchung der IR-Spektren (vgl. Kap. 2.4.2.).

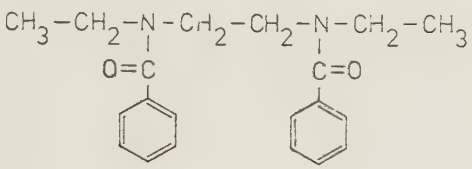
2.4. Die möglichen Strukturen des N,N'-Diäthyl-1,2-diaminoäthan-N,N'-dibenzoates und des 1,2-Diaminoäthan-N,N'-diacetates und ihrer Goldverbindungen

2.4.1. Das N,N'-Diäthyl-1,2-diaminoäthan-N,N'-dibenzoat und das 1,2-Diaminoäthan-N,N'-diacetat

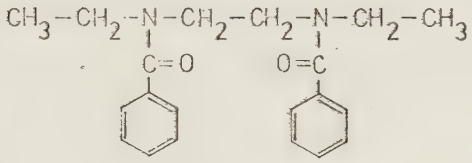
Carbonsäureamide zeigen eine Hinderung der Rotation um die C-N-Bindung der Amidgruppe, die auf einen Doppelbindungsanteil zurückzuführen ist. Unsymmetrisch am Stickstoff substituierte Amide können deshalb in zwei Formen auftreten. Die Umwandlungsenergie beträgt bei

Benzamiden etwa 5 - 20 kcal/Mol[18 - 20]. SIDDALL[21] nimmt für Diamide einiger anderer N,N'-disubstituierter 1,2-Diaminoäthane drei mögliche Strukturen an, die für das N,N'-Diäthyl-1,2-diaminoäthan-N,N'-dibenzoat wie folgt aussehen können:

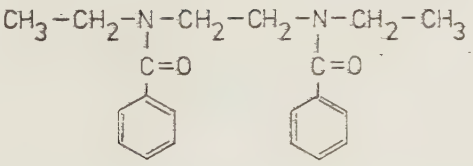
1. cis - cis



2. trans - trans



3. cis - trans



Das Vorliegen dieser drei Formen erklärt auch das Auftreten breiter Banden im NMR-Spektrum, das folgende Signale aufweist:

Lage des Signals	Zuordnung
- 1,44 ppm (Triplett, breit)	$-CH_3$
- 3,78 ppm (sehr breit)	$-CH_2$-Methyl
- 4,1 ppm (breit)	$N-CH_2-CH_2-N$
- 7,83 ppm (Singulett, scharf)	$-C_6H_5$

(Lösungsmittel: $CDCl_3$, externer Standard TMS)

Für das 1,2-Diaminoäthan-N,N'-diacetat können ähnliche Formen angenommen werden.

Das IR-Spektrum des N,N'-Diäthyl-1,2-diaminoäthan-N,N'-dibenzoates (Abb. 3, aufgenommen als KBr-Preßling) zeigt noch eine sehr schwache Bande bei 3230 cm^{-1}, die auf geringe Verunreinigungen durch nicht umgesetzte NH-Gruppen zurückzuführen ist. Die Amidbande I muß bei 1621 cm^{-1} angenommen werden. Die schwachen Banden bei 1711 und 1703 cm^{-1} können ebenfalls als Amidbanden I angesehen werden. Die Aufspaltung der Amidbande I wird beim Benzoesäureamid ebenfalls beobachtet und wird hier auf unterschiedliche Assoziation der Moleküle zurückgeführt[22, 23]. SIDDALL[21] nimmt bei Dibenzamiden N,N'-substituierter 1,2-Diaminoäthane eine intramolekulare Wechselwirkung der trans-trans Form an. Diese Wechselwirkung kann möglicherweise hier auch für die Aufspaltung der Amidbande I verantwortlich gemacht werden.

Das IR-Spektrum des 1,2-Diaminoäthan-N,N'-diacetates ist in der Abb. 4 wiedergegeben. Es wurde als KBr-Preßling aufgenommen. Die NH-Streckschwingungen treten hier

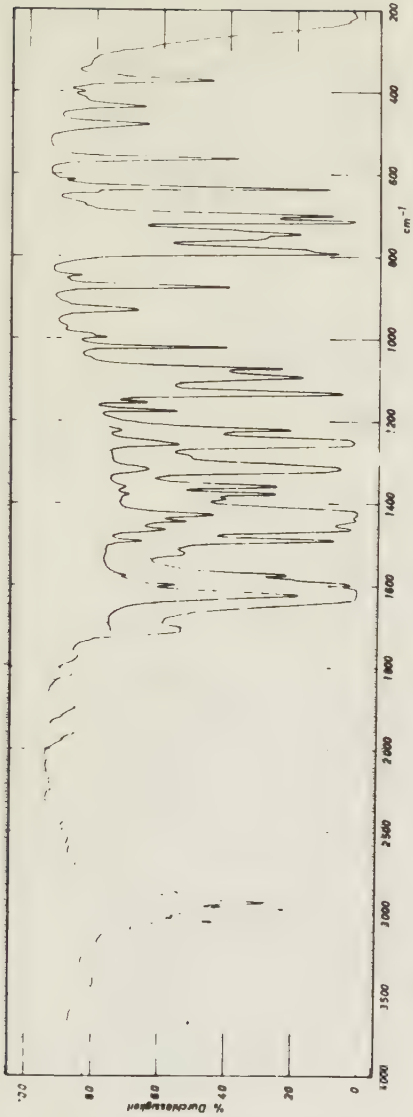


Abb. 3 IR-Spektrum des N,N'-Diäthyl-1,2-diaminoäthan-N,N'-dibenzoates

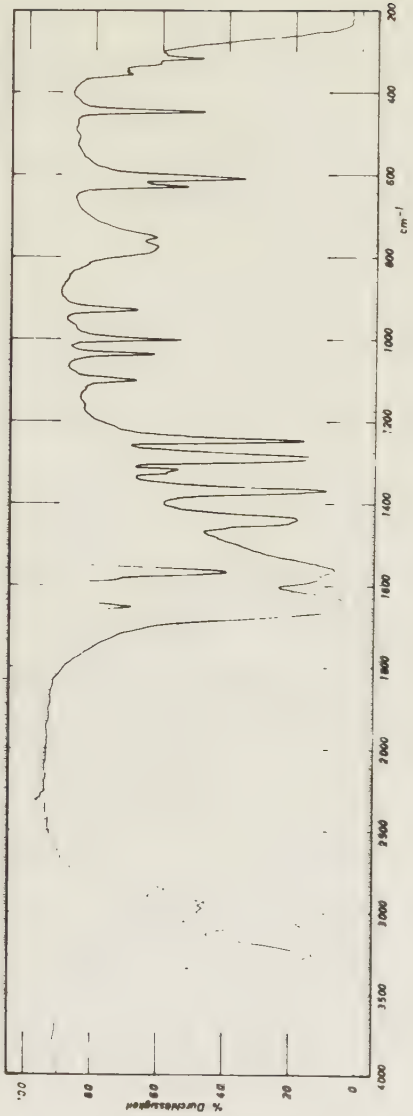


Abb. 4 IR-Spektrum des 1,2-Diaminoäthan-N,N'-diacetates

bei 3255 cm^{-1} und 3070 cm^{-1} auf. Die Amidbande I liegt bei 1651 cm^{-1} und ist nicht aufgespalten. Die der Gruppe CONH zuzuordnenden Banden sind wegen der möglichen Assoziation verbreitert.

2.4.2. Die N,N'-Diäthyl-1,2-diaminoäthan-N,N'-dibenzoato-tetrachlorogoldsäure(III) und die 1,2-Diaminoäthan-N,N'-diacetato-tetrachlorogoldsäure(III)

2.4.2.1. Die IR-Spektren der beiden Goldverbindungen

Die IR-Spektren der Goldverbindungen der beiden Diamide sind in den Abb. 5 und 6 wiedergegeben.

Das Spektrum der Goldverbindung des N,N'-Diäthyl-1,2-diaminoäthan-N,N'-dibenzoates zeigt eine Amidbande I bei 1600 cm^{-1}. Auffällig sind ferner zwei breite, teilweise überlagerte Banden bei 750 und 530 cm^{-1}. Das Spektrum verändert sich im aufgenommenen Bereich nicht, wenn in Nujol, Fluorcarbonöl, als Kochsalz-Preßling oder als KBr-Preßling aufgenommen wird. Im KBr-Preßling tritt eine Umwandlung in den Bromo-Komplex des Goldes ein, was aber nur sehr geringe Veränderungen einzelner Bandenlagen hervorruft.

Auch das IR-Spektrum des 1,2-Diaminoäthan-N,N'-diacetato-tetrachlorogoldsäure(III) ist in diesem Bereich unabhängig von der angewandten Aufnahmetechnik. Es zeigt nur noch eine einzige NH-Streckschwingung bei 3340 cm^{-1}.

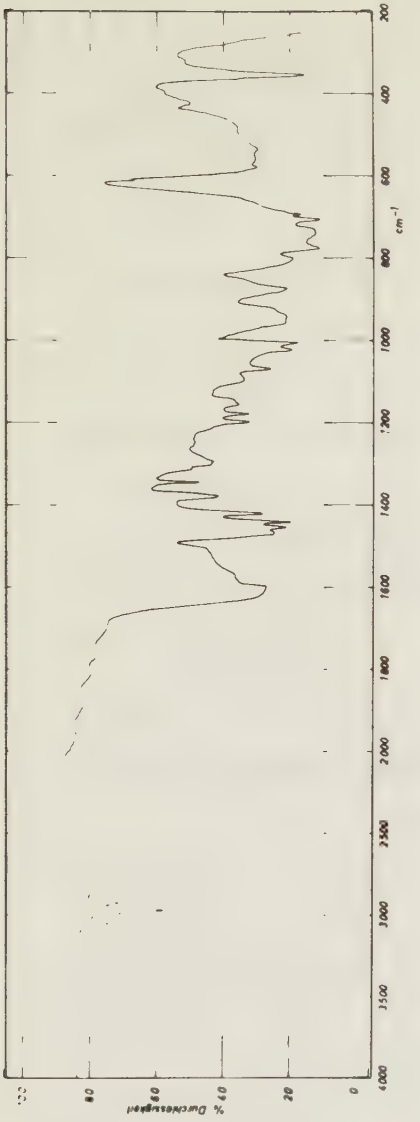


Abb. 5 IR-Spektrum der N,N'-Diäthyl-1,2-diaminoäthan-N,N'-dibenzoato-tetrachlorogoldsäure(III)

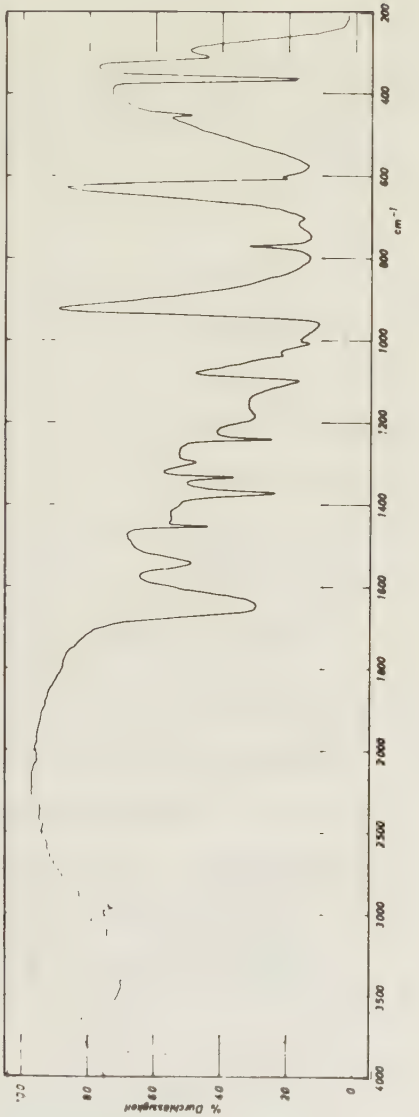


Abb. 6 IR-Spektrum der 1,2-Diaminoäthan-N,N'-diacetato-tetrachlorogoldsäure(III)

Die Amidbande I liegt bei 1642 cm^{-1}. Auch in diesem Spektrum treten breite Banden im Bereich 570 und 750 cm^{-1} auf.

2.4.2.2. Folgerungen zur Struktur der Goldverbindungen aus den IR-Spektren

Zu einigen Banden der IR-Spektren lassen sich mit Hilfe von Untersuchungen aus der Literatur folgende Aussagen machen:

1. Verbindungen von Carbonsäureamiden mit Übergangsmetallsalzen zeigen nur eine geringe Verschiebung der Amidbande I (etwa 5 bis 15 cm^{-1}) gegenüber dem jeweiligen flüssigen oder kristallinen Carbonsäureamid[1 - 14]. Hier wird allgemein angenommen, daß die Koordination des Übergangsmetallions am Sauerstoffatom der Amidgruppe erfolgt.

2. Verbindungen von Carbonsäureamiden mit Säuren, die nicht komplex sind, zeigen allgemein eine Verschiebung der Amidbande I um mehr als 30 cm^{-1}, in das Gebiet 1670 bis über 1700 cm^{-1}, je nach Art des Amides. KARTRIZKY und JONES[22] zeigen, daß mit einiger Wahrscheinlichkeit die Protonisierung des Amides am Sauerstoffatom erfolgt.

3. Das N,N,N',N'-Tetracyclohexyl-oxalsäurediamid zeigt zwei benachbarte Amidbanden I bei 1628 und 1640 cm^{-1}, die sich bei Reaktion mit einigen komplexen

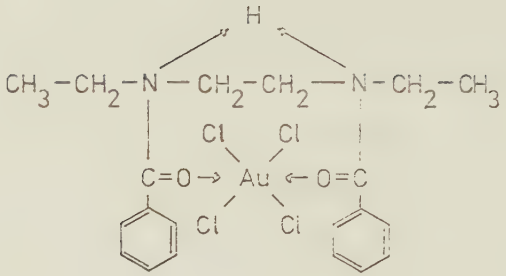
Übergangsmetallsäuren, wie Tetrathiocyanatokobaltsäure(II) und Tetrachloroeisensäure(III), stark aufspalten in eine Bande bei 1600 cm^{-1} und eine Bandengruppe bei 1650 - 1700 cm^{-1}. Gleichzeitig fehlen die breiten Banden im Gebiet 500 - 700 cm^{-1} [27]. Hier kann angenommen werden, daß eine Amidgruppe über das Sauerstoffatom am Übergangsmetall koordiniert, während die zweite Amidgruppe protonisiert wird.

4. Im IR-Spektrum der Tetrachlorogoldsäure(III)-Polyamid-Verbindung nimmt die Intensität der ursprünglich scharfen Bande der NH-Streckschwingung im Vergleich zu den CH-Streckschwingungen ab. Dies kann auf der Bildung von N-protonisierten Amidgruppen beruhen (vgl. Kap. 3.2.).

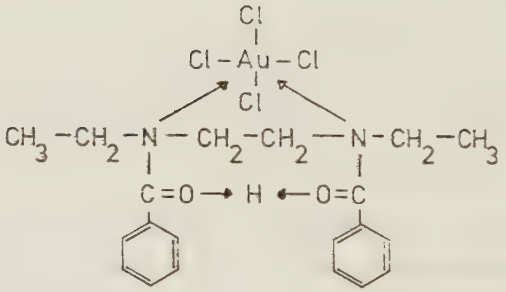
5. Viele sekundäre Amine und Amide, die am Stickstoffatom noch H-Atome tragen, zeigen im Bereich 700 - 900 cm^{-1} (Amidbande V) eine breite Bande, die wahrscheinlich von N-H-N-Brücken stark beeinflußbar ist. Es handelt sich hier um eine δ-NH-Schwingung[25, 26]. Es besteht ferner die Möglichkeit, daß in diesem Gebiet Schwingungen von Cl-H-Cl-Brücken auftreten können[28].

Für die Verbindungen der Tetrachlorogoldsäure(III) mit Diamiden können drei Strukturen möglich sein, die in den folgenden Formeln wiedergegeben sind.

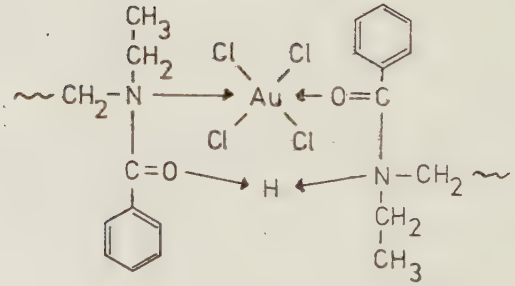
1.



2.



3.



Für die Bindung des Protons der Tetrachlorogoldsäure ist in der ersten Formel nur eine Möglichkeit wiedergegeben. Das Proton kann auch als Brücke zwischen zwei Molekülen gebunden sein.

Um zu entscheiden, welche der drei Formeln als wahrscheinlicher angesehen werden kann, wurden die Ergebnisse der IR-Spektren der Abbildungen 5 und 6 zusammengefaßt:

1. Die Amidbande I ist gegenüber dem festen Amid nur wenig verschoben, was im Vergleich mit den vorhergenannten Punkten auf eine Koordination des Goldes am Sauerstoff hindeutet.

2. Möglicherweise können die breiten Banden bei 500 bis 700 cm^{-1} teilweise auf Bildung von N-H-N-Brücken zurückzuführen sein.

3. Es treten erhebliche Veränderungen der NH-Streckschwingungen auf, die eine Protonisierung des Stickstoffatomes möglich werden lassen.

Aus den obengenannten Punkten kann gefolgert werden, daß die erste Formel, die Koordination des Goldes am Sauerstoff der Amidgruppe, wahrscheinlicher ist, wobei aber Mischformen, wie sie in der letzten Formel gegeben sind, nicht vollständig ausgeschlossen werden können.

Die Lage des sauren Protons ist nicht sicher bestimmbar. Es ist aber wahrscheinlich, daß eine Bindung an einem

oder beiden N-Atomen der Amidgruppen erfolgt.

Im Rahmen der Untersuchung blieb ungeklärt, ob das Diamid in der Goldverbindung in seiner cis-cis, trans-trans oder cis-trans Form vorliegt.

2.5. Die extraktiv-photometrische Bestimmung des Goldes mit N,N'-Diäthyl-1,2-diaminoäthan-N,N'-dibenzoat

Das N,N'-Diäthyl-1,2-diaminoäthan-N,N'-dibenzoat erwies sich als gut geeignet zur Extraktion der Tetrachlorogoldsäure(III). Es besitzt gute Löslichkeit in Dichlormethan, ebenso ist die Goldverbindung gut extrahierbar. Andere komplexe Übergangsmetallsäuren reagieren schlechter mit dem Diamid und sind kaum oder gar nicht extrahierbar.

2.5.1. Die Herstellung der Extraktionslösung

Die Lösung, die zur Extraktion des Goldes verwendet wird, ist 10 %ig an N,N'-Diäthyl-1,2-diaminoäthan-N,N'-dibenzoat, gelöst in feuchtem Dichlormethan. Zu ihrer Herstellung kann die in Kap. 2.2. gegebene Arbeitsvorschrift vereinfacht werden.

Nach dem Zutropfen von 42,3 g Benzoylchlorid zu 10,6 g N,N'-Diäthyl-1,2-diaminoäthan in 150 ml 2 n Natronlauge, wird so lange kräftig weitergerührt, bis der Geruch des Benzoylchlorides aus der Lösung verschwunden ist (vgl. Kap. 2.2.). Unter Rühren wird die Lösung erwärmt, bis das Amid schmilzt. Dadurch werden Reste von Benzoylchlorid und Benzoesäure, die sich im Innern der Diamidkristalle befinden können, herausgelöst. Unter heftigem Rühren läßt man die Lösung auf Zimmertemperatur abkühlen und erhält so ein weißes Granulat des Diamides.

Anschließend wird mit insgesamt 320 ml Dichlormethan dreimal extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden mit Wasser neutral gewaschen, mit wenig Aktivkohle versetzt, 5 Minuten lang gerührt und durch ein Faltenfilter filtriert. Die so erhaltene Lösung ist etwa 10 %ig an N,N'-Diäthyl-1,2-diaminoäthan-N,N'-dibenzoat und für die Extraktion des Goldes gebrauchsfertig. Die Reagenzien und Lösungen sind in Kap. 2.5.5.1. aufgeführt.

2.5.2. Die Spektren des Goldextraktes und der Blindlösung

Der Tetrachlorogold(III)-Komplex zeigt ein Absorptionsmaximum bei 325 nm. Das Reagens absorbiert bei dieser Wellenlänge nur wenig. Um eine Störung der Gold-Photometrie durch diese Absorption zu eliminieren, ist es erforderlich, gegen einen Blindextrakt zu photometrieren. In der Abbildung 7 sind die Spektren einer Goldextraktion und eines Blindextraktes, beide gegen Dichlormethan gemessen, aufgetragen.

Der Blindextrakt muß bei möglichst gleicher Säurekonzentration hergestellt werden, da die Verteilung des Reagenses zwischen der wäßrigen und der organischen Phase erheblich von der Azidität abhängig ist. Für alle Bestimmungen wurde bei 325 nm photometriert.

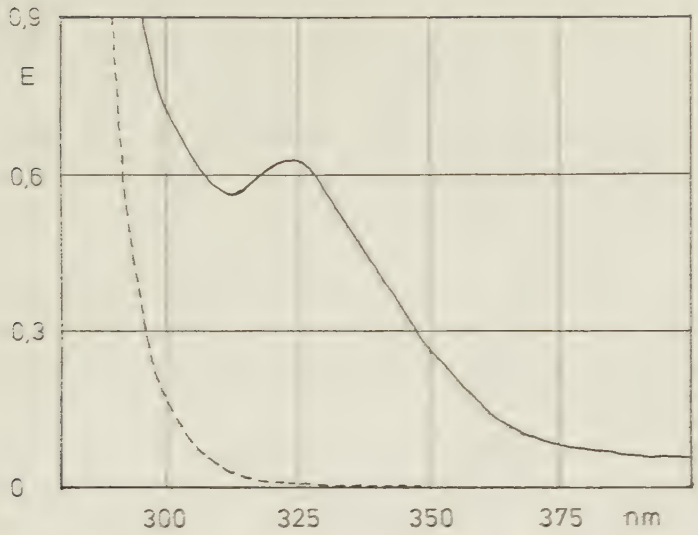


Abb. 7 Die Spektren einer Goldextraktion (———) und einer Blindextraktion (-----) gegen Dichlormethan

2.5.3. Die Abhängigkeit der Extraktion von der Säurekonzentration

Zur Ermittlung der günstigsten Extraktionsbedingungen wurde die Abhängigkeit der extrahierten Goldmenge von der Azidität gemessen.

Dazu wurden jeweils etwa 550 µg Gold als Tetrachloroaurat(III) in 50 ml Protevolumen bei verschiedenen Salzsäurekonzentrationen einmal mit 5 ml Extraktionslösung extrahiert. Die wäßrige Phase wurde einmal mit 5 ml

Dichlormethan nachgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Dichlormethan auf 25 ml aufgefüllt und in 2-cm-Quarzkuvetten gegen einen Blindextrakt, der bei der gleichen Azidität hergestellt wurde, bei 325 nm photometriert. Die Abhängigkeit der Extinktion von der Salzsäure-Konzentration ist in der Abbildung 8 aufgetragen.

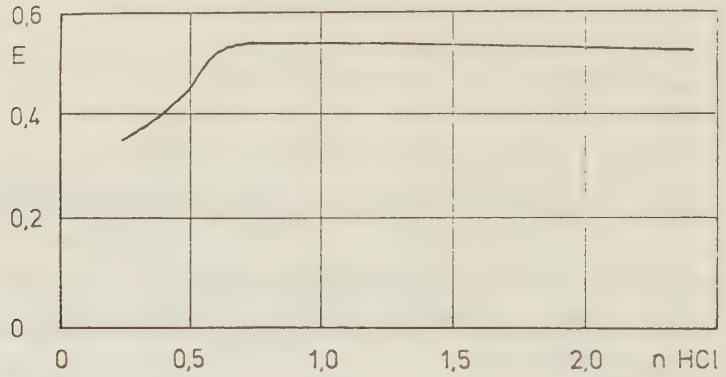


Abb. 8 Die Abhängigkeit der Extinktion von der Azidität

Die Kurve erreicht bei einer Salzsäure-Konzentration von etwa 0,6 n ihr Maximum, um dann wieder langsam abzufallen. Dieses Abfallen ist auf die steigende Löslichkeit des Diamides in der wäßrigen Phase mit steigender Azidität zurückzuführen. Es erwies sich als günstig bei einer Azidität von 0,7 bis 1,2 n Salzsäure zu extrahieren. Bei höheren Aziditäten muß mit Störungen durch möglicherweise mitextrahierte geringe Mengen von Chlorokomplexen der Begleitionen gerechnet werden.

2.5.4. Die Abhängigkeit der Extraktion von der Reagensmenge

Hier wurden wieder jeweils etwa 500 µg Gold in 50 ml Probevolumen (0,7 n salzsauer) einmal mit 5 ml Dichlormethan, in dem verschiedene Mengen an N,N'-Diäthyl-1,2-diaminoäthan-N,N'-dibenzoat aufgelöst waren, extrahiert und wie oben (Kap. 2.5.3.) photometriert. Die Abhängigkeit der Extinktion von der Reagensmenge ist in der Abbildung 9 dargestellt.

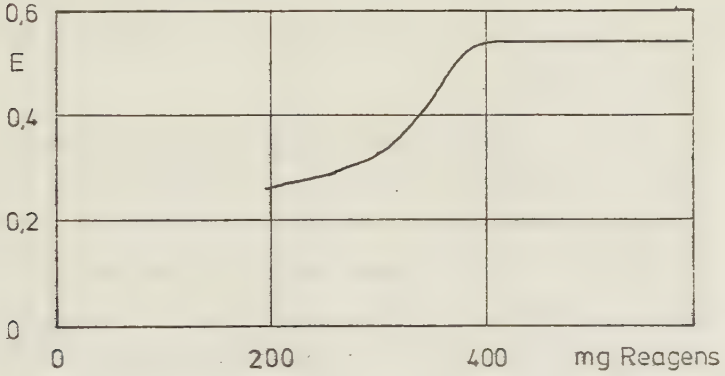


Abb. 9 Die Abhängigkeit der Extinktion von der Reagensmenge

Hier zeigt sich, daß ab 400 mg Reagens in 5 ml Dichlormethan mindestens 98 % des eingesetzten Goldes mit einer Extraktion erfaßt werden. In der endgültigen Arbeitsvorschrift für die Extraktion wurde eine 10 %ige Reagenslösung, entsprechend 500 mg Diamid, verwendet.

2.5.5. Die Arbeitsvorschrift zur extraktiv-photometrischen Bestimmung des Goldes

Die Probelösung, die 15 - 150 µg Gold als Tetrachloroaurat(III) enthalten darf, wird auf einen Säuregehalt von 6 - 10 % an konzentrierter Salzsäure (ca. 0,6 - 1,2 n) eingestellt und mit 2,5 ml 10 %igem Wasserstoffperoxid zur Stabilisierung versetzt. Das Probevolumen soll jetzt etwa 50 ml betragen. Diese Lösung wird einmal mit 5 ml und einmal mit 2 ml Extraktionslösung kräftig durchgeschüttelt. Dann wird mit 0,5 ml Dichlormethan nachextrahiert.

Wenn ein hoher Gehalt an Fremdionen es erforderlich macht, können die vereinigten Extrakte mit einer Waschlösung durchgeschüttelt werden. Sie enthält 10 ml 0,8 n Salzsäure, 2,5 ml 10 %iges Wasserstoffperoxid und 2 ml Phosphatlösung. Die Waschlösung wird mit 2 ml Extraktionslösung und 0,5 ml Dichlormethan nachextrahiert.

Die Extrakte werden durch ein Filterflocken-Stopffilter in einen 10-ml-Meßkolben filtriert und mit Dichlormethan bis zur Marke aufgefüllt. Photometriert wird in 4-cm-Kuvetten bei 325 nm gegen einen Blindextrakt, der nach der gleichen Arbeitsvorschrift und bei der gleichen Säurekonzentration hergestellt wurde.

Die Färbung ist mindestens 15 Minuten lang stabil. Die Eichkurve für den obengenannten Bereich ist in der Abbildung 10 wiedergegeben. Im Bereich von 30 - 150 µg

Gold beträgt der Fehler der Bestimmung nicht mehr als ± 3 %. Im Bereich von 15 - 30 µg Gold muß, je nach Art und Konzentration der Begleitionen, mit Fehlern bis zu ± 10 % gerechnet werden.

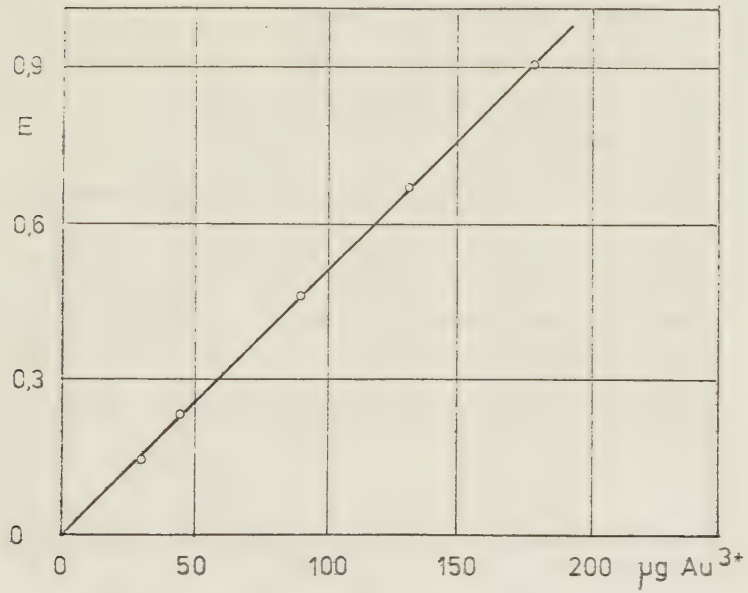


Abb. 10 Die Eichkurve für die extraktiv-photometrische Bestimmung des Goldes

2.5.5.1. Reagenzien und Lösungen

1. Salzsäure, 36 %ig, p. a., Riedel
2. Wasserstoffperoxid, 10 %ig: 33 ml Perhydrol (30 %ig, p. a., Merck) werden mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt.

3. Extraktionslösung: Zur Darstellung s. Kap. 2.5.1.
   a. N,N'-Diäthyl-1,2-diaminoäthan (N,N'-Diäthyl-äthylendiamin), Fluka
   b. 2 n Natronlauge: 80 g Natriumhydroxid (p. a., Merck) werden in 1 l Wasser gelöst.
   c. Benzoylchlorid, LAB, Merck
   d. Dichlormethan, DAB 6, Merck
   e. Aktivkohle, gepulvert, p. a., Merck
4. Dichlormethan, DAB 6, Merck
5. 0,8 n Salzsäure: 67 ml Salzsäure (36 %ig) werden mit Wasser zu 1 l aufgefüllt.
6. Phosphatlösung (ca. 5 mg Phosphat/ml): 0,82 g Natriumdihydrogenphosphat-dihydrat (p. a. Merck) werden in 100 ml Wasser gelöst.
7. Zelluloseflocken, quantitativ, Macherey & Nagel

2.5.6. Die Bestimmung des Goldes neben verschiedenen Begleitionen

2.5.6.1. Die Bestimmung des Goldes neben Kupfer, Nickel und Kobalt

Alle Metalle wurden als Chloride eingesetzt und nach dem Lösen durch Extraktion mit 5 ml Extraktionslösung von Goldspuren gereinigt. Die erreichten Spezifitäten sind in der Tabelle 1 aufgeführt. Es zeigte sich, daß diese drei Ionen erst bei hohen Konzentrationen etwas mitextrahiert werden. Eine Reaktion mit dem Diamid

erfolgt unter den Extraktionsbedingungen nicht.

Tabelle 1 Die Spezifität der Goldbestimmung neben Kupfer, Nickel und Kobalt

µg Gold gegeben	µg Gold gefunden	Fehler %	Begleition Ion	g	Gold : Begleition
119,0	117,1	- 1,6	Cu^{2+}	0,15	1 : 1 260
119,0	120,9	+ 1,6		1,50	1 : 12 600
44,6	43,3	- 2,9		1,05	1 : 23 500
89,3	106,0	+ 18,7		2,76	1 : 30 900
89,3	88,6	- 0,8		2,76	1 : 30 900 +
89,3	90,1	+ 0,9		7,10	1 : 79 500 +
44,6	45,5	+ 2,0		5,80	1 : 130 000 +
89,3	89,8	+ 0,6	Ni^{2+}	0,10	1 : 1 120
119,0	116,6	- 2,0		1,90	1 : 16 000
89,3	89,0	- 0,3		4,50	1 : 50 400 +
44,6	45,5	+ 2,0		4,50	1 : 101 000 +
89,3	88,1	- 1,3	Co^{2+}	0,10	1 : 1 120
119,0	118,5	- 0,4		1,50	1 : 12 600
89,3	90,4	+ 1,2		4,50	1 : 50 400 +
44,6	45,1	+ 1,1		4,50	1 : 101 000 +

+ Bei diesen Werten wurden die vereinigten Extrakte mit der Waschlösung gewaschen (vgl. Kap. 2.5.5.).

2.5.6.2. Die Bestimmung des Goldes neben Eisen, Antimon und Wismut

Diese Elemente wurden als Eisen(III)-chlorid, Antimontrichlorid und Wismut(III)-chlorid eingesetzt. Alle drei Elemente absorbieren als Chlorokomplexe oder Chloride bei 325 nm und stören, auch wenn sie nur in geringem Umfange mitextrahiert werden, die Photometrie des Goldes erheblich. Außerdem reagieren sie mit dem eingesetzten Diamid.

Eisen bildet mit dem Diamid in konzentrierteren Lösungen halbfeste Niederschläge, die teilweise extrahierbar sind oder einen Teil des eingesetzten Goldes der Extraktion entziehen. Deshalb wurde das Eisen mit Hilfe von Phosphat maskiert oder durch die Waschlösung aus dem Dichlormethan entfernt.

Antimon und Wismut werden von einer bestimmten Konzentration ab in geringem Maße mitextrahiert.

Die erhaltenen Spezifitäten sind in der Tabelle 2 aufgeführt.

2.5.6.3. Die Spezifität der Goldbestimmung neben Iridium, Palladium, Rhodium und Platin

Die vier Platinmetalle wurden als Chlorokomplexe eingesetzt. Soweit die Spezifitäten ausgeführt wurden, konnten keine Störungen durch die Platinmetalle durch

Tabelle 2 Die Spezifität der Goldbestimmung neben Eisen, Antimon und Wismut

µg Gold gegeben	µg Gold gefunden	Fehler %	Begleition Ion	mg	Au : Begleition	
89,3	87,5	- 2,0	Fe^{3+}	10	1 : 112	1)
44,6	45,9	+ 2,9		25	1 : 561	1)
44,6	45,0	+ 0,9		50	1 : 1 120	1)
89,3	88,8	- 0,6		500	1 : 5 600	1)
44,6	44,9	+ 0,7		500	1 : 11 200	1)
119,0	120,4	+ 1,2		2 500	1 : 21 000	2)
44,6	45,2	+ 1,4		1 500	1 : 33 600	2)
89,3	81,9	- 8,3		4 000	1 : 44 800	2)
119,0	120,7	+ 1,4	Sb^{3+}	8,5	1 : 71	
119,0	116,5	- 2,1		17	1 : 143	
44,6	45,0	+ 0,9		25,5	1 : 572	
44,6	44,5	- 0,2		38,3	1 : 859	
44,6	45,5	+ 2,0		56	1 : 1 260	
89,3	109,8	+ 23,0		386	1 : 4 320	
44,6	47,9	+ 7,4		193	1 : 4 320	2)
119,0	116,0	- 2,5	Bi^{3+}	8,5	1 : 71	
119,0	117,4	- 1,3		17	1 : 143	
44,6	44,9	+ 0,7		38,3	1 : 859	
89,3	132,1	+ 48,0		112	1 : 1 250	
44,6	51,3	+ 15,0		56	1 : 1 260	2)

1) Das Eisen wurde durch Zusatz von 1 g Phosphat als Natriumdihydrogenphosphat maskiert

2) Die vereinigten Extrakte wurden mit der Waschlösung gewaschen (vgl. Kap. 2.5.5.)

Tabelle 3 Die Spezifität der Goldbestimmung neben einigen Platinmetallen

µg Gold gegeben	µg Gold gefunden	Fehler %	Begleition Ion	mg	Au : Begleition
89,3	90,9	+ 1,8	Ir^{4+}	14,3	1 : 160
89,3	90,5	+ 1,3		71,5	1 : 803
89,3	90,9	+ 1,8		143	1 : 1 600
89,3	90,5	+ 1,3	Pd^{2+}	65,5	1 : 733
119,0	119,6	+ 0,5		174	1 : 1 460
44,6	45,5	+ 2,0		327	1 : 7 330
119,0	122,6	+ 3,0	Rh^{3+}	51,7	1 : 434
44,6	44,1	- 1,1		38,8	1 : 870
89,3	89,8	+ 0,6		116,5	1 : 1 300
44,6	43,4	- 2,7		175	1 : 3 920
89,3	90,1	+ 0,9	Pt^{4+}	13,6	1 : 152
119,0	120,2	+ 1,0		272	1 : 2 290
44,6	43,4	- 2,7		205	1 : 4 600
44,6	45,2	+ 1,4		615	1 : 13 800

Mitextraktion oder Reaktion mit dem Diamid festgestellt werden. Die erhaltenen Spezifitäten sind in der Tabelle 3 aufgeführt.

2.5.6.4. Die Spezifität der Goldbestimmung neben Phosphat und Nitrat

Phosphat, eingesetzt als Alkaliphosphat, stört die Bestimmung des Goldes nicht. Bei einem Verhältnis Gold : Phosphat wie 1 : 23 000 werden keine Fehler beobachtet.

Nitrat bringt einen Fehler von mehr als + 3 % ein, wenn es in einem größeren Verhältnis als Gold : Nitrat wie 1 : 1 000 vorliegt. In 50 ml Probelösung können aber etwa 20 mg Nitrat vorliegen, ohne daß der dadurch verursachte Fehler größer ist als + 0,5 %

2.5.7. Zusammenfassung der erreichten Spezifitäten

Gold läßt sich als Tetrachloroaurat(III) mit N,N'-Diäthyl-1,2-diaminoäthan-N,N'-dibenzoat extrahieren und in der nichtwäßrigen Phase photometrieren. Dieses Verfahren zeigt gegenüber anderen hohe Spezifitäten neben Kupfer, Wismut, Antimon und verschiedenen Platinmetallen. In der Tabelle 4 ist eine Zusammenfassung der erreichten Spezifitäten gegeben.

Tabelle 4 Zusammenfassung der erreichten Spezifitäten

Begleition	Gold : Begleition
Kupfer	1 : 130 000
Nickel	1 : 100 000
Kobalt	1 : 100 000
Eisen	1 : 30 000
Antimon	1 : 1 300
Wismut	1 : 850
Iridium	1 : 1 600
Palladium	1 : 7 000
Rhodium	1 : 4 000
Platin	1 : 13 000
Phosphat	1 : 22 000
Nitrat	1 : 1 000

3. Reaktionen von anorganischen Säuren mit Polyamid

3.1. Die Sorption von Tetrachlorogoldsäure(III) an Polyamid

Wie schon gezeigt wurde, sind komplexe Übergangsmetallsäuren, besonders die des dreiwertigen Goldes, in der Lage, mit Carbonsäureamiden zu reagieren. Polyamide, wie Nylon oder Perlon, besitzen in diesem Fall ähnliche Eigenschaften wie Mono- oder Diamide. Sie sind aber in Wasser, verdünnten Mineralsäuren und einigen organischen Lösungsmitteln nahezu völlig unlöslich. Als feinpulvrige Materialien sind Polyamide geeignet für die Dünnschichtchromatographie. Im Folgenden soll nun untersucht werden, wie Polyamid als Austauscher für Tetrachlorogoldsäure angewendet werden kann.

3.1.1. Die Elution des Goldes vom Polyamid-Austauscher

In Vorversuchen hatte sich gezeigt, daß Tetrachlorogoldsäure(III) sehr schnell und quantitativ von Polyamid sorbiert wird. Am besten eignete sich dazu der Aziditäẗsbereich von 0,5 bis 1,0 n Salzsäure. Die schnelle quantitative Elution zeigte sich aber zuerst als schwierig durchführbar.

Zur Auffindung der besten Elutionsmethode wurden etwa 0,5 g Polyamid in einem Allihnschen Rohr mit etwa 300 µg Gold beladen und dann versucht, mit verschiedenen Lösungen

zu eluieren. Die Bestimmung des Goldes im Eluat erfolgte photometrisch. Zur Sorption und Photometrie des Goldes wurde nach der in Kap. 3.1.4. gegebenen Vorschrift verfahren.

Die Ergebnisse der Elutionsversuche lassen sich in folgender Weise zusammenfassen:

1. Konzentrierte Salzsäure: Der Austauscher wird aufgelöst, die Lösung ist aber wegen zu starker Trübung nicht zur Photometrie geeignet. Gleiche Ergebnisse wurden mit konzentrierter Perchlorsäure, Ameisensäure und Mischungen dieser Säuren mit Tetrahydrofuran erhalten.

2. Gesättigte Natriumchlorid-Lösung: Hier sollte der Austausch des sauren Protons gegen Natrium-Ionen erreicht und das Gold als Natrium-tetrachloroaurat(III) eluiert werden. Es wurden aber nur geringe Mengen des eingesetzten Goldes vom Austauscher abgelöst (ca. 10 %).

3. Gesättigte Natriumnitrat-Lösung: Auch hier fand nur eine geringe Elution des Goldes statt. Wahrscheinlich wird auch der, unter diesen Bedingungen teilweise gebildete, Nitrato-Komplex des Goldes sorbiert.

4. Natronlauge verschiedener Konzentrationen: Hier sollte das Gold als Oxo- oder Hydroxoaurat eluiert werden, was auch zu etwa 50 % gelingt. Das auf dem Austauscher verbleibende Gold wird teilweise zum Metall reduziert.

5. Ammoniak-Lösungen verschiedener Konzentrationen: Hier können sich außer Auraten auch Ammin-Komplexe des Goldes bilden. Das Elutionsergebnis ist das gleiche wie bei der Anwendung von Natronlauge, nur daß kaum Reduktion feststellbar ist.

6. Natronalkalische Cyanidlösungen: Hier werden 80 % des aufgebrachten Goldes eluiert. Reduziert man das dreiwertige Gold auf dem Austauscher mit alkalischer Wasserstoffperoxid-Lösung zum Metall und oxydiert dann wieder mit alkalischer Cyanidlösung und Luftsauerstoff zum Cyanokomplex des einwertigen Goldes, kann man 85 - 95 % des eingesetzten Goldes wieder vom Austauscher ablösen. Eine quantitative Elution findet nicht statt. Gleichzeitig wird der Austauscher vom Wasserstoffperoxid etwas angegriffen.

7. Natriumsulfit-Lösung: Hier findet eine schnelle und quantitative Elution des Goldes, wahrscheinlich als Gold(I)-sulfito-Komplex, statt, wenn im pH-Bereich von 5 bis 9 gearbeitet wird.

3.1.2. Die Kapazität von Polyamid bei der Sorption von Tetrachlorogoldsäure(III)

Nachdem die günstigste Elutionsmethode gefunden war, wurde die Gesamtkapazität des Polyamides in Abhängigkeit von der Salzsäure-Konzentration ermittelt. Dazu wurde nach folgender Vorschrift verfahren:

500 mg Polyamid wurden in einem Allihnschen Rohr mit etwa 50 ml verdünnter Salzsäure auf die gewünschte Azidität eingestellt und dann bei gleicher Azidität mit Tetrachlorogoldsäure(III) voll beladen. Nach dem Waschen mit 70 ml Salzsäure gleicher Azidität wurde mit 10 bis 20 ml 5 %iger Natriumsulfit-Lösung eluiert. Die Bestimmung des Goldes erfolgte gravimetrisch nach dem in Kapitel 3.1.3.2. gegebenen Verfahren.

In der Abbildung 11 ist die Gesamtkapazität für Gold pro Gramm Austauscher gegen die Salzsäure-Konzentration aufgetragen. Auf die Form der Kurve wird in Kap. 3.2. näher eingegangen. Für die quantitative Bestimmung des Goldes erwies es sich am günstigsten im Bereich 0,6 bis 1,0 n Salzsäure zu arbeiten.

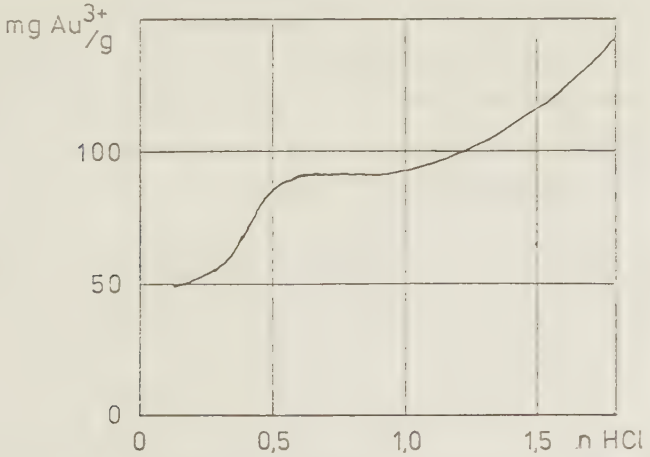


Abb. 11 Gesamtkapazität der Sorption von Gold an Polyamid in Abhängigkeit von der Salzsäure-Konzentration

Eine Bestimmung der Durchbruchskapazität wurde nicht durchgeführt, da sich das Tetrachloroaurat auch bei größtmöglicher Durchflußgeschwindigkeit immer in sehr scharfer Zone abschied. Daraus folgt, daß Durchbruchs- und Gesamtkapazität fast gleich groß sind. Es empfiehlt sich aber, den Austauscher zu nicht mehr als drei Vierteln zu beladen, um ein Durchbrechen des Goldes entlang eventuell gebildeter Risse zu vermeiden.

3.1.3.1. Die photometrische Bestimmung des Goldes

Zur photometrischen Bestimmung des Goldes ist es erforderlich, daß das Gold in der dreiwertigen Stufe vorliegt. Am einfachsten ist in wäßriger Lösung die Photometrie als Chloro- oder Bromo-Komplex. Da das Absorptionsmaximum des Tetrachloroaurates(III) bei 325 nm liegt, ist es sehr störanfällig gegenüber vielen anorganischen und organischen Substanzen. Deshalb wurde die Photometrie als Tetrabromoaurat(III) vorgezogen, das ein Absorptionsmaximum bei 390 nm zeigt[29].

Die Oxydation des Goldes in cyanidhaltigen Lösungen wurde zuerst nach der Vorschrift von STRELOW et. al.[30] vorgenommen. Es erwies sich jedoch als einfacher, cyanid- oder sulfithaltige Lösungen mit Bromwasserstoffsäure anzusäuern, die Hauptmenge des Cyanides bzw. Sulfites zu verkochen und dann das Gold mit Bromwasser zum Tetrabromoaurat(III) zu oxydieren. Bei der Photometrie stört jedoch freies Brom, das nicht durch Reduktion aus der

Lösung entfernt werden kann, da dann auch das Gold reduziert wird. Deshalb wurde das Brom durch radikalische Reaktion mit Aceton umgesetzt. Diese Reaktion verläuft am Licht und bei Zimmertemperatur schnell und quantitativ. Das entstehende Bromaceton stört nicht die Photometrie. Zur Vermeidung von Reduktion des Goldes durch Verunreinigungen im Aceton wurde ein Zusatz von Wasserstoffperoxid erforderlich. Die ausführliche Arbeitsvorschrift ist in Kapitel 3.1.4.3. gegeben.

3.1.3.2. Die gravimetrische Bestimmung des Goldes nach der Sorption

Nach der Elution mit Sulfit liegt das Gold in einer alkalischen Lösung vor. Wird diese Lösung mit Salzsäure deutlich angesäuert, fällt beim Erhitzen (ab etwa 80° C) das Gold elementar aus. Nach etwa 10 minütigem Sieden ist das Gold quantitativ ausgefallen und hat sich gut zusammengeballt. Es kann durch eine G4-Fritte abgesaugt, mit Wasser gewaschen und in einer halben Stunde bei 110 - 120° C zur Gewichtskonstanz getrocknet werden. Bei dieser Arbeitsweise dürfen keine Oxydationsmittel zugegen sein.

3.1.4. Arbeitsvorschrift zur Sorption und anschließenden photometrischen Bestimmung des Goldes

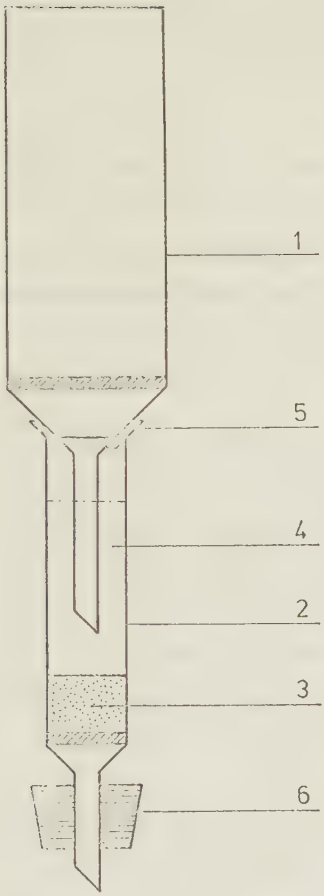
3.1.4.1. Vorbereiten der Austauschersäule

Etwa 0,7 bis 1,0 g Polyamid werden in Wasser aufgeschlämmt und in ein Allihnsches Rohr mit einer Fritte G2 oder G3, das auf einen Wittschen Topf aufgesetzt ist, unter kräftigem Saugen eingefüllt. Nachdem fast alles Wasser abgesaugt ist, wird mit wenig Wasser die Wandung des Rohres gespült und dann der Austauscher mit 10 ml 0,6 n Salzsäure auf die Sorptionsazidität eingestellt. Die Säule ist damit einsatzbereit.

Es ist darauf zu achten, daß sich über dem Austauscher immer etwas Flüssigkeit befindet, da es beim Trokkensaugen zu Rißbildungen im Austauscher kommt.

Ist die Probelösung nicht klar (etwa beim Vorliegen von Silber- oder Bleichlorid), müssen die Niederschläge vorher durch Filtration entfernt werden. Dies geschieht am besten, indem auf das Rohr mit dem Austauscher ein weiteres Allihnsches Rohr gesetzt wird (vgl. Abb. 12). Die Filtration und die Sorption können damit in einem Arbeitsgang durchgeführt werden.

Abb. 12 Austauscherrohr mit Filtrationsaufsatz



Erläuterungen:

1 Allihnsches Rohr (Ø ca. 40 mm, Länge des Oberteiles ca. 100 mm, Fritte G3 oder G4, Gesamtlänge unterhalb der Fritte ca. 75 mm, so daß das Ablaufrohr 10 - 15 mm oberhalb des Austauschers endet). Dieses Rohr dient der Filtration und dem Waschen der Niederschläge.

2 Allihnsches Rohr (Ø ca. 20 mm, Länge des Oberteiles ca. 100 mm, Fritte G2 oder G3). Dieses Rohr dient zur Aufnahme des Austauschers. Es kann bei klaren Lösungen allein eingesetzt werden.

3 Polyamid. Es wird bis zu einer Höhe von ca. 10 - 15 mm in das Rohr eingeschlämmt.

4 Puffervolumen. Das Rohr wird zu ca. 3/4 seiner Höhe mit 0,6 n Salzsäure gefüllt. Sie verhindert bei Undichtigkeiten der Dichtungsmanschette (5) das Trokkenlaufen. Gleichzeitig kann, ohne das Saugen zu unterbrechen, das obere Rohr entfernt werden und gewaschen bzw. eluiert werden.

5 Weiche Dichtungsmanschette

6 Gummistopfen zum Aufsetzen auf den Wittschen Topf

3.1.4.2. Die Sorption des Goldes

Die 0,6 bis 1,0 n salzsaure Probelösung, die mehr als ein Liter Volumen haben darf und 30 - 300 µg Gold enthalten kann, wird durch die vorbereitete Austauschersäule gesaugt. Dabei ist die Tropfgeschwindigkeit so einzustellen, daß unter der Fritte des Allihnschen Rohres keine stärkere Blasenbildung auftritt. Nachdem die Probelösung durchgesaugt ist, wird mit etwa 50 - 70 ml 0,6 n Salzsäure in mehreren kleinen Portionen gewaschen, wobei darauf zu achten ist, daß auch die Wandungen des Rohres gut abgespült werden.

Wenn gleichzeitig Niederschläge abzufiltrieren sind, wird der Niederschlag mit 50 - 100 ml 0,6 n Salzsäure gewaschen. Anschließend wird das obere Allihnsche Rohr unter gleichzeitigem Abspülen mit Säure entfernt.

Bei Anwesenheit bestimmter Begleitionen (vgl. 3.1.5.) ist es nun erforderlich, 25 ml 0,6 n Perchlorsäure durchzusaugen und mit 5 ml 0,6 n Salzsäure nachzuwaschen.

3.1.4.3. Elution und Photometrie des Goldes

Nach dem Waschen wird bis fast zur Trockene abgesaugt und mit 5 ml 5 %iger Natriumsulfit-Lösung eluiert. Dann wird mit insgesamt 20 ml Wasser mehrere Male nachgewaschen.

Das Eluat wird in einem 100-ml-Erlenmeyer-Kolben mit Schliff (NS 29) aufgefangen. Nach dem Ansäuern mit

2 ml Bromwasserstoffsäure wird auf den Kolben eine Destillationsapparatur mit Claisen-Aufsatz aufgesteckt und das Volumen des Eluates auf etwa 10 ml eingeengt. Die Schliffe der Apparatur dürfen nicht gefettet werden.

Zur Photometrie wird die heiße Lösung durch den Claisen-Aufsatz mit 1 ml Bromwasser versetzt und einige Minuten lang kurz vor dem Sieden gehalten. Nach dem Abkühlen unter fließendem Wasser auf Raumtemperatur (nicht höher als 25° C) wird in einen 25-ml-Meßkolben überführt. Es werden 1 ml 10 %iges Wasserstoffperoxid und 2 ml Aceton zupipettiert. Nach 2 bis 10 Minuten hat die Färbung einen konstanten Wert erreicht, der nur vom Gold hervorgerufen wird. Die Färbung ist mindestens eine Stunde lang stabil. Photometriert wird bei 390 nm gegen Wasser als Blindlösung in 4-cm-Kuvetten. Der Fehler der Bestimmung ist nicht größer als $\pm$ 3 %.

3.1.4.4. Die Aufstellung der Eichkurve

Zur Aufstellung der Eichkurve kann ein vereinfachtes Verfahren angewendet werden: Die schwach salzsaure Gold-Stammlösung wird direkt in den 25-ml-Meßkolben pipettiert, mit 2 ml Bromwasserstoffsäure versetzt und mit Wasser auf 20 - 22 ml aufgefüllt. Anschließend wird mit 1 ml 10 %igem Wasserstoffperoxid und 2 ml Aceton versetzt. Nach dem Auffüllen bis zur Marke mit Wasser wird wie oben beschrieben photometriert. Die Eichkurve für den Bereich von 30 - 250 µg Gold ist in der Abbildung 13 wiedergegeben.

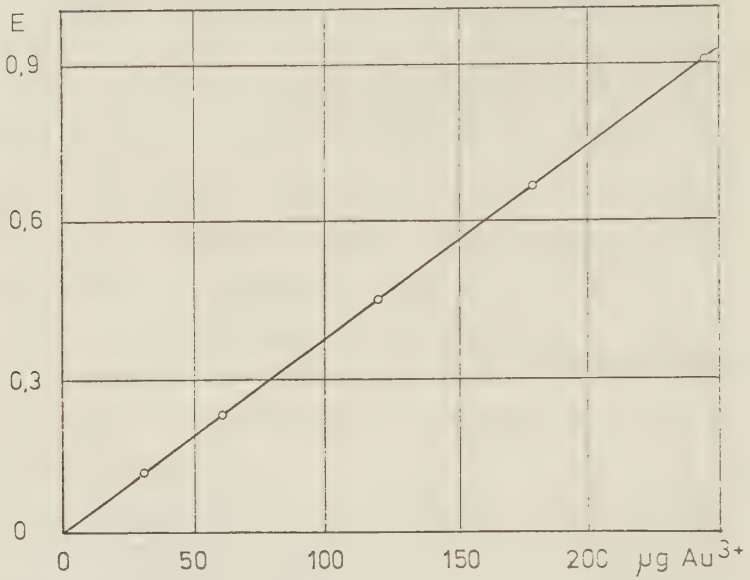


Abb. 13 Die Eichkurve zur Bestimmung des Goldes

3.1.4.5. Reagenzien und Lösungen

1. Polyamid D (jetzt: Polyamid 6 D), Riedel
2. Gold-Stammlösung zur Erstellung der Eichkurve: Gewogenes Gold wird in wenig Königswasser gelöst und mehrere Male mit Salzsäure abgeraucht, um die Salpetersäure zu vertreiben. Verdünnte Lösungen mit einem Gehalt von etwa 15 µg Au^{3+}/ml, wie sie für die Erstellung der Eichkurve benötigt werden, sind bei einer Azidität von etwa 0,6 n Salzsäure etwa drei Tage lang haltbar.
3. 0,6 n Salzsäure: 50 ml Salzsäure (32 %ig, p. a., Riedel) werden mit Wasser zu einem Liter aufgefüllt.

4. 0,6 n Perchlorsäure: 72 ml Perchlorsäure (70 %ig, p. a., Riedel) werden mit Wasser zu einem Liter aufgefüllt.
5. 5 %ige Natriumsulfit-Lösung: 5 g Natriumsulfit (wasserfrei, p. a., Merck) werden in 100 ml Wasser gelöst. Die Lösung ist etwa zwei Wochen lang haltbar.
6. Bromwasserstoffsäure, 38 %ig, p. a., Riedel
7. Bromwasser: gesättigte Lösung von Brom (p. a., Riedel) in Wasser
8. 10 %iges Wasserstoffperoxid: 33 ml Perhydrol (p. a., Merck) werden mit Wasser zu 100 ml aufgefüllt. Die Lösung ist etwa zwei Wochen lang haltbar.
9. Aceton, p. a., Merck

3.1.5. Die Spezifitäten der Goldbestimmung neben verschiedenen Begleitionen

3.1.5.1. Die Spezifitäten neben Eisen, Kupfer, Kobalt, Nickel und Chrom

Alle Metalle wurden als Chloride eingesetzt. Sie bilden unter den Sorptionsbedingungen keine Chlorokomplexe und werden nicht vom Austauscher sorbiert. Nur beim Eisen(III)-chlorid wurden zu hohe Werte beobachtet, die aber durch Verunreinigungen hervorgerufen werden. Dieser Fehler konnte durch Waschen mit Perchlorsäure aber nahezu beseitigt werden. Es war erforderlich, alle Salze zuvor durch eine Sorption aus 0,6 n salzsaurer Lösung von

Tabelle 5 Die Spezifitäten der Goldbestimmung neben Eisen, Kupfer, Kobalt, Nickel und Chrom

µg Gold gegeben	µg Gold gefunden	Fehler %	Begleition Ion	g	Au : Begleition
118,2	119,8	+ 1,4	Fe^{3+}	0,25	1 : 2 120
236,4	240,1	+ 1,6		2,6	1 : 11 200
59,1	61,0	+ 3,2		2,7	1 : 45 700
118,2	122,2	+ 3,4		7,0	1 : 59 200
59,1	59,8	+ 1,2		6,2	1 : 105 000 +
59,1	60,1	+ 1,6		7,1	1 : 120 000 +
29,6	30,2	+ 2,2		7,1	1 : 240 000 +
59,1	60,8	+ 2,9	Cu^{2+}	0,015	1 : 254
236,4	236,4	± 0		0,83	1 : 3 510
118,2	117,3	- 0,8		1,7	1 : 14 400
236,4	237,4	+ 0,4		17,6	1 : 74 500
59,1	58,4	- 1,2		9,3	1 : 157 000
118,2	120,1	+ 1,6		37,0	1 : 313 000
236,4	236,6	+ 0,1	Co^{2+}	0,013	1 : 55
118,2	117,5	- 0,6		0,18	1 : 1 520
118,2	118,2	± 0		1,7	1 : 14 400
59,1	60,0	+ 1,6		2,1	1 : 35 500
29,6	29,2	- 1,2		3,0	1 : 101 000
59,1	59,8	+ 1,2		12,4	1 : 210 000
118,2	119,1	+ 0,8	Ni^{2+}	0,71	1 : 6 000
236,4	233,3	- 1,3		3,1	1 : 13 100
59,1	59,1	± 0		3,7	1 : 62 600
118,2	118,1	- 0,1		12,1	1 : 102 000
59,1	58,4	- 1,2		12,4	1 : 210 000

+ Bei diesen Werten wurde mit 25 ml 0,6 n Perchlorsäure gewaschen.

Tabelle 5 (Fortsetzung)

µg Gold gegeben	µg Gold gefunden	Fehler %	Begleition Ion	g	Au : Begleit-ion
236,4	236,4	± 0	Cr^{3+}	0,20	1 : 846
59,1	59,6	+ 0,8		0,20	1 : 3 380
118,2	119,5	+ 1,1		2,0	1 : 16 900
29,6	29,4	- 0,6		2,0	1 : 67 600

Goldspuren zu reinigen. Die gefundenen Werte sind in der Tabelle 5 aufgeführt.

3.1.5.2. Die Spezifitäten der Goldbestimmung neben Quecksilber, Arsen, Antimon und Wismut

Die Ionen wurden als Quecksilber(II)-chlorid, Arsen(III)-oxid, gelöst in Salzsäure, Antimon(III)-chlorid und Wismut(III)-chlorid eingesetzt. Sie können unter den Sorptionsbedingungen Chlorokomplexe bilden. Arsen stört nicht. Quecksilber wird sorbiert, ist aber mit Perchlorsäure quantitativ eluierbar. Antimon und Wismut werden ebenfalls sorbiert und sind mit Perchlorsäure nicht quantitativ eluierbar, so daß ein Teil dieser Ionen mit in die Elutionslösung des Goldes gerät und die Photometrie stört. Die gefundenen Werte sind in der Tabelle 6 aufgeführt.

Tabelle 6 Die Spezifitäten der Goldbestimmung neben Quecksilber, Arsen, Antimon und Wismut

µg Gold gegeben	µg Gold gefunden	Fehler %	Begleition Ion	mg	Au : Begleition
118,2	116,8	- 1,2	Hg^{2+}	73	1 : 618 +
59,1	58,6	- 0,8		73	1 : 1 240 +
118,2	118,2	± 0		730	1 : 6 180 +
59,1	59,8	+ 1,2		730	1 : 12 400 +
118,2	117,8	- 0,3	As^{3+}	91	1 : 770 +
29,6	30,4	+ 2,6		91	1 : 3 080 +
118,2	120,2	+ 1,7		910	1 : 7 700 +
118,2	118,4	+ 0,2	Sb^{3+}	0,5	1 : 4,2 +
236,4	236,4	± 0		2,0	1 : 8,5 +
29,6	30,3	+ 2,5		0,5	1 : 17 +
59,1	61,0	+ 3,2		2,5	1 : 20 +
118,2	119,2	+ 0,8	Bi^{3+}	0,5	1 : 4,2 +
118,2	118,4	+ 0,2		1,0	1 : 8,5 +
59,1	60,8	+ 2,9		1,0	1 : 17 +
118,2	162,9	+ 37,8		5,0	1 : 42 +

+ Bei diesen Werten wurde mit 25 ml 0,6 n Perchlorsäure gewaschen.

3.1.5.3. Die Spezifitäten der Goldbestimmung neben Blei und Silber

Beide Ionen bilden unter den Sorptionsbedingungen schwerlösliche Chloride. Zur Durchführung der Sorptionen wurden Lösungen der Nitrate des Silbers und des Bleis zur salzsauren Probelösung gegeben. Damit bei dieser

Arbeitsweise der Chloro-Komplex des Goldes erhalten bleibt, ist es erforderlich, pro Gramm Blei zwei Gramm Kochsalz zuzusetzen. Die gefundenen Werte sind in der Tabelle 7 aufgeführt. Die Minusbefunde werden durch Absorption von Gold an den Chlorid-Niederschlägen hervorgerufen. Eine vorherige Reinigung der eingesetzten Nitrate des Silbers und des Bleis von Goldspuren konnte nicht durchgeführt werden, so daß die Fehler der einzelnen Bestimmungen etwas größer als angegeben sein können.

Tabelle 7 Die Spezifitäten der Goldbestimmung neben Silber und Blei

µg Gold gegeben	µg Gold gefunden	Fehler %	Begleition Ion	g	Au : Begleition	
118,2	116,2	- 1,7	Ag^+	0,018	1 : 157	
59,1	58,0	- 1,9		0,012	1 : 203	
59,1	57,4	- 2,9		0,015	1 : 254	
118,2	99,8	- 15,6		0,17	1 : 1 440	
118,2	115,6	- 2,2	Pb^{2+}	0,063	1 : 533	
118,2	118,2	± 0		0,13	1 : 1 100	
29,6	28,8	- 2,6		0,16	1 : 5 400	
118,2	118,9	+ 0,6		1,3	1 : 11 000	1)
118,2	115,1	- 2,6		6,1	1 : 51 600	2)

1) Zusatz von 2 g Kochsalz

2) Zusatz von 12 g Kochsalz

3.1.5.4. Die Spezifitäten der Goldbestimmung neben einigen Platinmetallen

Es wurden die Chlorokomplexe des Platins(IV), des Palladiums(II), des Iridiums(IV) und des Rhodiums(III) eingesetzt. Sie werden gut von Polyamid sorbiert und sind mit Perchlorsäure nicht vollständig eluierbar. Von der Sulfit-Lösung werden sie jedoch gut vom Austauscher abgelöst. Nur beim Rhodium bleibt hier eine schwache Färbung der obersten Austauscherschichten zurück. Bei den Platinmetallen konnten, ähnlich wie beim Wismut und Antimon, nur relativ geringe Spezifitäten erreicht werden. Die gefundenen Werte sind in der Tabelle 8 aufgeführt.

3.1.5.5. Die Spezifitäten der Goldbestimmung neben einigen nicht komplexen Anionen

Bei den Anionen können zwei Arten unterschieden werden. Zuerst Anionen, die vom Austauscher gut sorbiert werden (vgl. hierzu auch Kap. 3.3.) und Anionen, die den Tetrachlorogold-Komplex angreifen können.

Zur ersten Gruppe gehört das Chromation. Es wird gut sorbiert, kann aber mit Perchlorsäure eluiert werden, so daß es die Photometrie des Goldes nicht mehr stört.

Zur zweiten Gruppe gehören z. B. Nitrat, Fluorid und Phosphat. Beim Nitration ist das Verhältnis von Chlorid

Tabelle 8 Die Spezifitäten der Goldbestimmung neben einigen Platinmetallen

µg Gold gegeben	µg Gold gefunden	Fehler %	Begleition Ion	mg	Au : Begleition
59,1	60,5	+ 2,3	Pt^{4+}	0,083	1 : 1,4 +
118,2	121,7	+ 3,0		0,25	1 : 2,1 +
29,6	30,8	+ 4,2		0,083	1 : 2,8 +
59,1	97,5	+ 65		2,3	1 : 39 +
29,6	29,6	± 0	Pd^{2+}	0,050	1 : 1,7 +
59,1	60,8	+ 2,9		0,15	1 : 2,5 +
118,2	123,3	+ 4,3		0,40	1 : 3,4 +
59,1	118,2	+100		4,0	1 : 68 +
118,2	120,2	+ 1,7	Rh^{3+}	3,9	1 : 33 +
59,1	61,0	+ 3,2		3,9	1 : 66 +
118,2	126,1	+ 6,7		20	1 : 169 +
118,2	117,1	- 0,9	Ir^{4+}	0,20	1 : 1,7 +
59,1	57,6	- 2,5		0,20	1 : 3,4 +
29,6	29,8	+ 0,8		0,20	1 : 6,7 +
118,2	121,5	+ 2,8		1,5	1 : 13 +
118,2	130,3	+ 10,8		5,1	1 : 43 +

+ Bei diesen Werten wurde mit 25 ml 0,6 n Perchlorsäure gewaschen

zu Nitrat für die Genauigkeit der Goldbestimmung maßgebend. Es sollte in der Probelösung nicht mehr als die gleiche Menge Nitrat wie Chlorid vorliegen, um einen Fehler von ± 3 % in der Photometrie nicht zu überschreiten. Bei Fluorid und Phosphat konnte ein solches Grenzverhältnis nicht beobachtet werden. Die erhaltenen Werte

sind in der Tabelle 9 aufgeführt. Die Anionen wurden als Alkalisalze eingesetzt.

Tabelle 9 Die Spezifitäten der Goldbestimmung neben Chromat, Nitrat, Fluorid und Phosphat

µg Gold gegeben	µg Gold gefunden	Fehler %	Begleition Ion	g	Au : Begleition	
118,2	117,3	- 0,8	CrO_4^{2-}	0,021	1 : 178	+
236,4	239,5	+ 1,3		0,36	1 : 1 520	+
29,6	29,4	- 0,6		0,21	1 : 7 090	+
59,1	60,6	+ 2,5		0,79	1 : 13 400	+
236,4	235,9	- 0,2	NO_3^-	1,8	1 : 7 600	
118,2	119,1	+ 0,8		1,8	1 : 15 200	
59,1	59,1	± 0		1,8	1 : 30 500	
29,6	29,8	+ 0,6		1,8	1 : 61 000	
236,4	235,9	- 0,2	F^-	0,50	1 : 2 120	
118,2	118,2	± 0		0,50	1 : 4 240	
59,1	58,9	- 0,3		0,50	1 : 8 480	
236,4	239,2	+ 1,2	PO_4^{3-}	1,7	1 : 7 190	
118,2	117,7	- 0,4		1,7	1 : 14 300	
29,6	29,0	- 2,0		1,7	1 : 57 400	

+ Bei diesen Werten wurde mit 0,6 n Perchlorsäure gewaschen

3.1.5.6. Die Bestimmung des Goldes in einigen Modellösungen

Die Tabelle 10 zeigt die Bestimmung des Goldes in drei Modellösungen. Kupfer, Kobalt, Nickel, Eisen und Chrom wurden als Chloride eingesetzt und zuvor von Goldspuren gereinigt. Blei und Silber (als Nitrat-Lösungen) wurden der Probelösung erst zugesetzt, nachdem bereits die Goldlösung einpipettiert war. Palladium und Platin wurden als Chlorokomplexe eingesetzt.

Tabelle 10 Bestimmung des Goldes in einigen Modellösungen

µg Gold gegeben	µg Gold gefunden	Fehler %	Begleitionen Ion	g	Au : Begleition
59,1	58,9	- 0,4	Cu^{2+}	3,8	1 : 64 300
			Fe^{3+}	1,6	1 : 27 000
			Pb^{2+}	1,4	1 : 23 700
			NO_3^-	0,9	1 : 15 200
59,1	59,6	+ 0,8	Cu^{2+}	12,6	1 : 213 000
			Fe^{3+}	5,9	1 : 99 800
			Cr^{3+}	2,1	1 : 35 500
118,2	115,4	- 2,4	Cu^{2+}	11,7	1 : 99 000
			Ni^{2+}	1,4	1 : 11 800
			Fe^{3+}	4,3	1 : 36 400
			Pb^{2+}	2,9	1 : 24 500
			Ag^+	0,013	1 : 110
			Pd^{2+}	0,00010	1 : 0,8
			Pt^{4+}	0,00013	1 : 1,1
			NO_3^-	1,9	1 : 15 700

3.1.6. Zusammenfassung der Bestimmung des Goldes durch Sorption an Polyamid

Tetrachlorogoldsäure(III) wird in salzsaurem Medium von Polyamid quantitativ sorbiert. Mit Natriumsulfit-Lösung ist das Gold schnell und quantitativ eluierbar. Die photometrische Bestimmung kann anschließend in der wäßrigen Phase durchgeführt werden, wobei das Gold als Tetrabromoaurat(III) bestimmt wird. Eine Bestimmung ist in 20 bis 60 Minuten durchführbar, wobei die Dauer hauptsächlich von der Dauer der Sorption abhängig ist. Der Fehler der Bestimmung ist nicht größer als $\pm$ 3 Prozent, wenn die in der Tabelle 11 angegebenen Verhältnisse von Gold zu Begleitionen nicht überschritten werden.

Tabelle 11 Zusammenfassung der Spezifitäten

Begleition	Gold : Begleition	
Kupfer	1 : 300 000	+
Eisen	1 : 200 000	+
Kobalt	1 : 200 000	+
Nickel	1 : 200 000	+
Chrom	1 : 60 000	+
Quecksilber	1 : 10 000	+
Antimon	1 : 25	
Wismut	1 : 15	
Arsen	1 : 8 000	+
Blei	1 : 50 000	
Silber	1 : 250	
Palladium	1 : 2,5	
Platin	1 : 2,0	
Rhodium	1 : 50	
Iridium	1 : 15	
Chromat	1 : 10 000	+
Phosphat	1 : 50 000	+
Nitrat	1 : 50 000	
Fluorid	1 : 8 000	+

+ Bei diesen Ionen können höhere Spezifitäten als die angegebenen erreicht werden

3.2. Die mögliche Struktur der Gold-Polyamid-Verbindung

Für Polyamide gelten für die Reaktion mit Tetrachlorogoldsäure(III) die gleichen Überlegungen wie sie schon in Kap. 2.4.2.2. genannt wurden.

Das IR-Spektrum des Polyamides D ist in der Abbildung 14 wiedergegeben. Es wurde von 4000 - 1300 cm^{-1} in Fluorcarbonöl und von 1300 - 300 cm^{-1} in Nujol aufgenommen. Es zeigt zwei ν-NH-Schwingungen bei 3295 und 3060 cm^{-1}, wobei die erste wesentlich stärker ausgeprägt ist. Dies ist auf eine trans-Struktur zurückzuführen[31, 32], in der gleichzeitig Wasserstoffbrücken-Bindungen zu benachbarten Amidgruppen auftreten. Die Amidbande I ist bei 1636 cm^{-1} anzunehmen. Auffällig ist noch eine Bandengruppe mit den Wellenzahlen 584, 635, 682 und 718 cm^{-1}. Eine dieser Banden ist als Amidbande V anzusprechen und damit einer δ-NH-Schwingung zuzuordnen.

Belädt man das Polyamid bei verschiedenen Aziditäten mit Tetrachlorogoldsäure(III), erhält man entsprechend der Kapazitätskurve (vgl. Kap. 3.1.2., Abb. 11) einen Austauscher, der mit verschiedenen Goldmengen beladen ist. Die IR-Spektren (aufgenommen wie Polyamid D) sind in den Abbildungen 15 bis 17 wiedergegeben. Die Aziditäten bei der Beladung betrugen etwa 0,1 n, 0,6 n und etwa 2,4 n Salzsäure. Aus der Kapazitätskurve läßt sich, bei Annahme eines 2 : 1 -Komplexes, entnehmen, daß etwa jede 20., 10. oder 3. Amidgruppe mit einem Goldatom reagiert hat. Aus der Reihe der IR-Spektren zeigt sich,

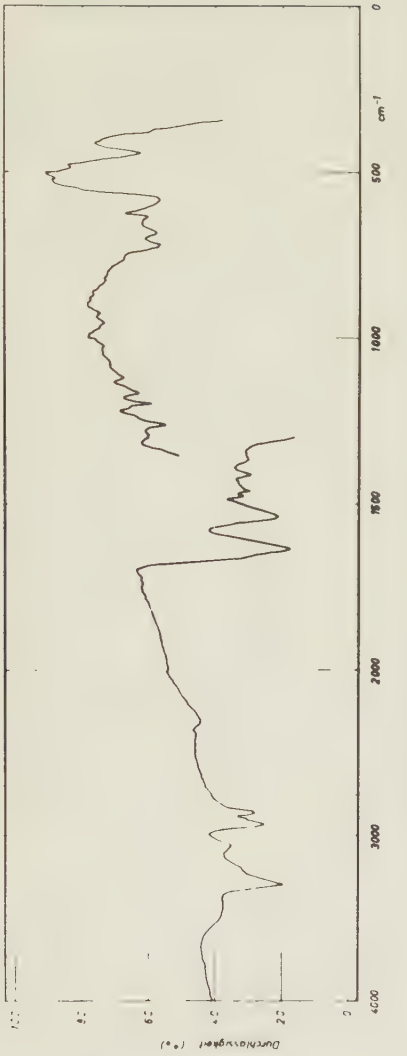


Abb. 14 IR-Spektrum des Polyamides D

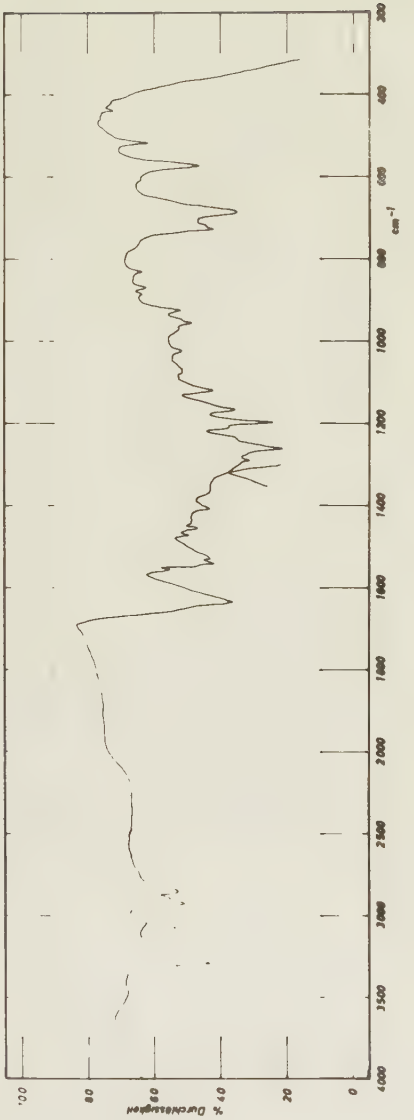


Abb. 15 IR-Spektrum des Polyamides D, beladen mit $H[AuCl_4]$ (0,1 n Salzsäure)

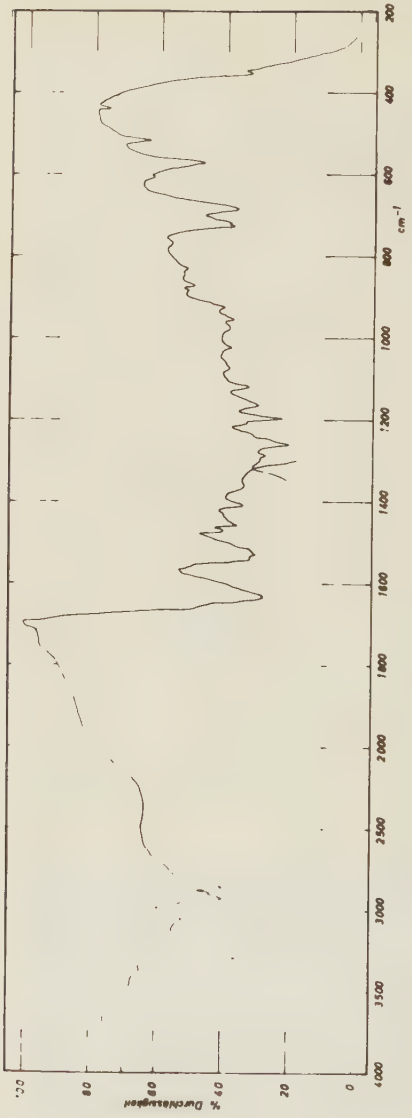


Abb. 16 IR-Spektrum des Polyamides D, beladen mit $H[AuCl_4]$ (0,6 n Salzsäure)

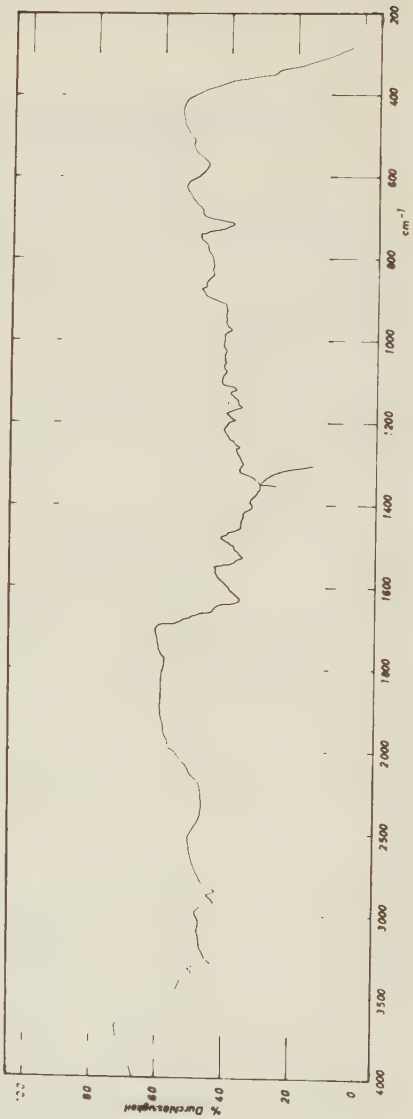


Abb. 17 IR-Spektrum des Polyamides D, beladen mit $H[AuCl_4]$ (2,4 n Salzsäure)

daß die Intensität der ν-NH-Schwingungen im Vergleich zu den ν-CH-Schwingungen zurückgeht. Wahrscheinlich verbreitern sie sich stark. Die Amidbande I verlagert sich gleichzeitig von 1636 cm^{-1} im "freien" Amid nach 1630 cm^{-1} unter Verbreiterung. Auch im Gebiet 500 bis 700 cm^{-1} tritt eine Bandenverbreiterung auf, so daß sich im letzten Spektrum (Abb. 17) keine Einzelbanden mehr unterscheiden lassen.

Die Verbreiterung der Banden, die NH-Schwingungen zugeordnet werden können, kann auf eine Protonisierung des Stickstoffatoms zurückgeführt werden. Zum anderen gilt das in Kapitel 2.4.2.2. gesagte auch hier, so daß eine den Diamiden sehr ähnliche Struktur angenommen werden muß. Im Polyamid können zwei Amidgruppen einer oder zweier Molekülketten mit einem Molekül der Tetrachlorogoldsäure(III) reagieren. Dies geschieht unter Aufbrechen der zuvor vorhandenen Wasserstoff-Brückenbindungen.

3.3. Die Sorption anorganischer Säuren an Polyamid

Polyamide besitzen in ihren Reaktionen gegenüber komplexen Säuren zwei Reaktionsmöglichkeiten (vgl. Kap. 3.2.). Zum einen können sie mit dem Zentralatom des Komplexes, zum anderen mit dem sauren Proton reagieren. Durch die Reaktion mit dem Proton einer Säure sind Amide in der Lage, jede Säure, wenn auch nur schwach, zu sorbieren. Polyamide können deshalb als sehr schwach basische Austauscher angesehen werden. Für Polyamide ist die Sorptionsfähigkeit für stark verdünnte Mineralsäuren und für Wasser teilweise untersucht worden[33 - 35]. Ferner ist die vollständige Protonisierung mit konzentrierten Säuren von einigen Autoren beschrieben worden[36, 37].

Im Folgenden soll die Sorption von Salzsäure und Perchlorsäure bei den Aziditäten von 0,1 bis 2 n untersucht werden und der Versuch zur Erklärung des Sorptionsverhaltens von Polyamid gegenüber anorganischen Säuren gemacht werden.

3.3.1. Die Sorption von Salzsäure und Perchlorsäure

3.3.1.1. Arbeitsvorschrift

Die sorbierte Säuremenge steht im Gleichgewicht mit der Konzentration der Säure in der wäßrigen Sorptionslösung. Zur Bestimmung der Kapazität des Austauschers in diesem Gleichgewicht wurde nach folgender Methode

verfahren:

Wie schon in Kap. 3.1.4.1. beschrieben, wurden in ein gewogenes Allihnsches Rohr 2,00 g lufttrockenes Polyamid eingeschlämmt. Das überstehende Wasser wurde nahezu völlig durchgesaugt und der Austauscher mit 100 ml verdünnter Säure genau bekannter Normalität in mehreren Portionen gewaschen. Nachdem die Säure fast völlig durchgesaugt war, wurde das Rohr wiederum gewogen, wobei nach der Wägung keine Flüssigkeitsverluste auftreten dürfen. Aus den Wägungen erhält man die Menge der sorbierten Säure mit der Menge der im Allihnschen Rohr befindlichen Flüssigkeit. Nun wurde die Säure im Allihnschen Rohr mit überschüssiger 1,0 n Natronlauge unter Durchsaugen neutralisiert. Der Austauscher wurde neutral gewaschen und die überschüssige Natronlauge mit 0,1 n Salzsäure zurücktitriert. Aus dieser Titration erhält man die Menge der gesamten im Allihnschen Rohr befindlichen Säure, d. h. der am Austauscher gebundenen und der in Wasser gelösten Säure.

Aus den so erhaltenen Wägungs- bzw. Titrationsergebnissen läßt sich nun die vom Austauscher sorbierte Säuremenge berechnen:

Aus der Titration ergibt sich das Gewicht c der sorbierten Säure plus der im Allihnschen Rohr befindlichen freien (nur in Wasser gelösten) Säure aus folgendem

Ausdruck:

$$mMol_{LAUGE} - mMol_{SÄURE\ TITR} = mMol_{SÄURE\ AT.}$$

(Säure titr. ist die zur Titration verbrauchte Säuremenge, Säure AT. ist die gesamte Säuremenge im Allihnschen Rohr)

Mit Hilfe des Molgewichtes der sorbierten Säure läßt sich hieraus unmittelbar c in Gramm berechnen.

Für das Gewicht b des Allihnschen Rohres nach der Sorption mit dem feuchten Austauscher gilt die Beziehung

$$b = a + c + d \qquad (I)$$

wobei a das Gewicht des trockenen Rohres mit dem trockenen Austauscher, c das Gewicht der titrierten Säure und d das Gewicht des Wassers im Allihnschen Rohr ist.

Das Gewicht d kann ausgedrückt werden durch

$$d = \alpha \cdot e \qquad (II)$$

wobei e das Gewicht der im Rohr befindlichen freien Säure ist. α kann man als Verdünnungskoeffizienten bezeichnen und ist die reziproke Konzentration der eingesetzten Säure in Kg/g. α ergibt sich aus der Normalität der eingesetzten Säure unter Berücksichtigung der Dichte dieser Lösung nach der Formel

$$\alpha = \frac{V \cdot \varrho}{n \cdot Ae} \qquad (III)$$

mit n/V der Normalität der eingesetzten Säure, Ae dem Äquivalentgewicht der Säure und der Dichte ϱ in g/l der eingesetzten Säure bei der Versuchstemperatur. ϱ wurde durch Extrapolation aus Literaturwerten erhalten[38].

Das Gewicht der freien, nur in Wasser gelösten, Säure kann ausgedrückt werden durch

$$e = c - S_s$$

wobei S_s die sorbierte Säuremenge in g ist. Für d kann nun gesetzt werden

$$d = \alpha(c - S_s) \qquad \text{(IV)}$$

Setzt man in die Gleichung (I) ein erhält man

$$b = a + c + \alpha(c - S_s) \qquad \text{(V)}$$

Diese Gleichung ergibt nach S_s aufgelöst

$$S_s = \frac{a + c(\alpha + 1) - b}{\alpha} \qquad \text{(VI)}$$

und man erhält so einen Ausdruck, der es ermöglicht, die vom Austauscher sorbierte Säuremenge in g zu berechnen. Es bedeuten:

S_s	Gewicht der sorbierten Säure
a	Gewicht des trocknen Allihnschen Rohres mit dem trockenen Austauscher
b	Gewicht des Rohres nach der Sorption mit dem feuchten Austauscher
e	Gewicht der im Rohr befindlichen Säure
α	ist die reziproke Konzentration in Kg/g. Sie wird erhalten aus der Normalität der eingesetzten Säure unter Berücksichtigung der Dichte (vgl. Gleichung III)

Mit Hilfe der Polyamid-Einwaage p kann jetzt die Kapazität K des Austauschers in Molen Säure pro Gramm Polyamid ausgedrückt werden durch

$$K = \frac{S_s}{MG \cdot p}$$

mit MG als Molgewicht der eingesetzten Säure

3.3.1.2. Die Sorptionskurven

Nach der obengenannten Methode wurden die Sorptionskapazitäten für Salzsäure und Perchlorsäure an Polyamid D bestimmt. Die Sorptionskapazität ist nicht nur von der Normalität der eingesetzten Säure abhängig, sondern auch

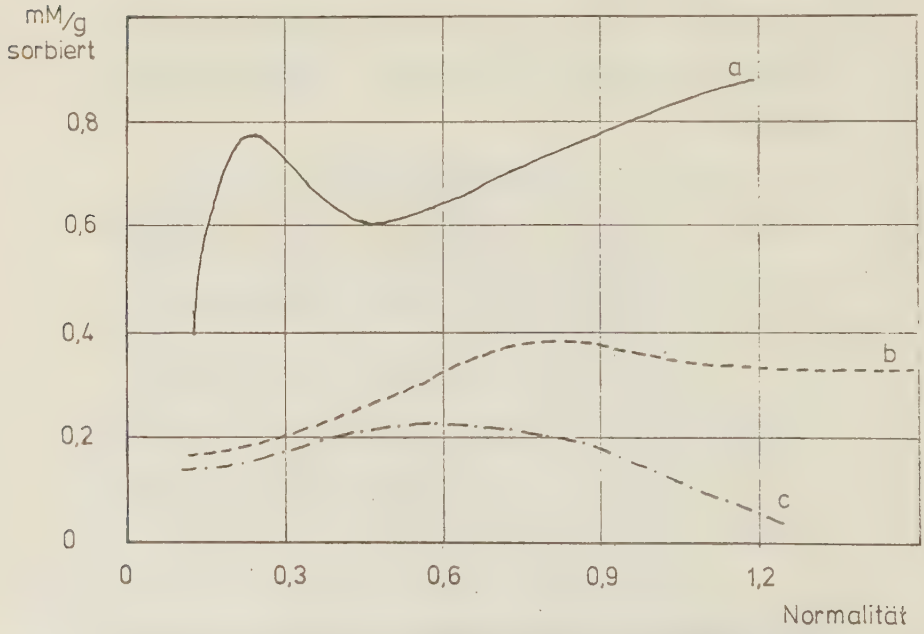


Abb. 18 Die Sorptionskapazitäten an Polyamid D (a Perchlorsäure, b Salzsäure, 0,25 m an Kochsalz, c Salzsäure)

vom Salzgehalt der Lösung. Deshalb wurde auch eine Sorptionsreihe mit einer Salzsäure aufgenommen, die 0,25 m an Kochsalz war. In der Abbildung 18 ist die Kapazität in mMol/g gegen die Normalität der eingesetzten Säure aufgetragen. Die Kurven wurden in Richtung der höheren Aziditäten begrenzt durch die Quellung des Austauschers mit Säuren, die schließlich zur Verstopfung der Fritte des Allihnschen Rohres führte.

3.3.2. Die Sorption weiterer anorganischer Säuren

Für die Arbeitsvorschrift zur Bestimmung des Goldes mit Polyamid war es auch erforderlich das Sorptionsverhalten anderer Säuren, besonders komplexer Übergangsmetallsäuren, zu untersuchen. Hierbei zeigte sich, daß mit Ausnahme der Tetrachlorogolsäure(III) alle Säuren, zumindest teilweise, durch verdünnte Perchlorsäure vom Austauscher eluierbar sind. Aus diesen qualitativen Versuchen kann eine grobe, unvollständige Reihe der Sorbierbarkeiten der Säuren an Polyamid abgeleitet werden, die wie folgt aussehen kann:

Chlorosäure des Goldes - Chlorosäuren der Platinmetalle, des Wismuts und des Antimons, Perchlorsäure - Chromsäure, Permangansäure, Chlorosäure des Quecksilbers - Salzsäure

In dieser Reihe wird das Gold am besten und die Salzsäure am schlechtesten sorbiert. Innerhalb der durch Kommas abgetrennten Säuren kann aufgrund der ausgeführten

Versuche keine Einordnung vorgenommen werden. Für die Reihe wurde das Vorliegen nur einer Form der jeweiligen Säure angenommen, wobei nicht auszuschließen ist, daß z. B. verschiedene Chlorosäuren des Wismuts verschieden stark sorbiert werden.

An dieser Reihe zeigt sich, daß die Säurestärke nicht bestimmend ist für die Festigkeit der Sorption. So sind Salzsäure und Perchlorsäure stärkere Säuren als Chromsäure, dennoch steht die Chromsäure in der Festigkeit der Sorption zwischen beiden Säuren.

3.3.3. Diskussion der Form der Sorptionskurven

3.3.3.1. Die Höhe der Sorptionskapazitäten

Die gute Sorbierbarkeit der Tetrachlorogoldsäure(III) läßt sich auf die Reaktion von Amidgruppen mit dem Zentralatom des Komplexes zusätzlich zur Reaktion des Protons der komplexen Säure mit Amidgruppen erklären. Diese Annahme wird auch für einige der in Kap. 3.3.2. genannten komplexen Übergangsmetallsäuren zutreffen. Beim Platin und Iridium setzt diese Reaktion des Zentralatomes mit den Amidgruppen aber bereits den Austausch von Chlorid-Liganden voraus und müßte deshalb erschwert sein.

Bei den Oxosäuren, besonders bei der Perchlorsäure, kann eine Reaktion der Amidgruppen mit dem Zentralatom weitgehend ausgeschlossen werden. Hier bleibt nur

die Reaktion des Protons der Säure mit den Amidgruppen des Austauschers. Da aber nun mit verdünnten starken Säuren, d. h. nahezu vollständig dissoziierten Säuren, gearbeitet wurde, lassen sich die großen Unterschiede in den Kapazitäten zwischen Salzsäure und Perchlorsäure (vgl. Abb. 18) nur erklären, wenn man annimmt, daß die Dissoziationskonstante der Verbindung Polyamid-Perchlorsäure kleiner ist als die der Verbindung Polyamid-Salzsäure. Durch Zusatz von Kochsalz wird die Dissoziation der Verbindung Polyamid-Salzsäure zurückgedrängt.

Wenn eine Reaktion des Polyamides mit dem Anion ausgeschlossen werden kann, muß eine Wechselwirkung zwischen dem Proton der Säure, der Amidgruppe und dem Anion der Säure bestehen. Das Proton bildet ein Bindeglied zwischen Amidgruppe und Anion, wobei die Bindung zwischen Proton und Anion naturgemäß stark von der Art des Anions abhängig ist. Sie kann bei der Perchlorsäure eine koordinative Bindung sein, in der Art, wie sie von GRANKINA et. al.[52] beschrieben wird.

Diese Annahme kann weiter gestützt werden durch die Untersuchungen von YATES und RIORDAN[39], daß die Verseifung von Amiden mit starken Mineralsäuren nicht nur von deren Konzentration, sondern auch stark von der Art der Säure abhängig ist. Die Sorption einer Säure kann als Vorstufe der Verseifung des Amides angesehen werden.

3.3.3.2. Die Form der Sorptionskurven

Alle Sorptionskurven der Abb. 18 durchlaufen mit steigender Azidität ein Maximum. Die Sorptionskurve für Tetrachlorogoldsäure(III) (Abb. 11) durchläuft eine zur Ordinate parallele Strecke, wobei hier eine andere Reaktionsweise angenommen werden muß.

Die Form der Goldsorptionskurve läßt sich durch den Aufbau des Polyamides erklären. Zuerst werden die nichtkristallinen Bezirke des Austauschers mit Gold beladen. Sie liegen wahrscheinlich in hydratisierter Form vor[33,34]. Erst von einer bestimmten Azidität an werden die kristallinen Bezirke durch Protonen aufgebrochen und damit der Goldsorption zugänglich gemacht.

Dies erklärt dagegen nicht den Abfall der Kapazität des Polyamides bei der Sorption von Salzsäure und Perchlorsäure.

Da der Verlauf der Kurven nicht nur mit den Eigenschaften des Polyamides erklärt werden kann, müssen Unterschiede in der Struktur der wäßrigen Lösungen der Säuren mit steigender Azidität vorliegen. Hierfür können die folgenden zwei Erklärungsmöglichkeiten angenommen werden. Beide Überlegungen können nur der Versuch einer anschaulichen Erklärung der Form der Sorptionskurven der Abbildung 18 sein.

Der erste Erklärungsversuch geht von der Bildung großer Assoziate (Cluster) aus.

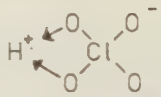
Die Hydratation eines Ions besteht nicht nur aus der inneren Hydrathülle, dem "komplex" gebundenen Wasser, sondern auch aus einem großen, lockeren Assoziat[40, 41]. Bei dissoziierten Säuren bildet sich ein solches Assoziat vor allen Dingen um das Anion. Die Protonen der Säure können auch von einem Cluster eingehüllt werden. Im Gegensatz zu einem Anion wird sich ein Proton in seinem Cluster aber nicht an einem relativ festliegenden Orte aufhalten, sondern als Bestandteil des Wassers sehr leicht beweglich sein. Dies kann dazu führen, daß die Ladung in einem Cluster mit einem Proton im Mittel nahezu gleichmäßig verteilt ist. Im Cluster ist damit die Elektronenakzeptorfunktion des Protons herabgesetzt. Die Größe der Cluster wird von der Konzentration der gelösten Ionen abhängig sein.

Setzt man diese Überlegungen zur Erklärung der Sorptionskurven ein, erhält man folgendes Bild: Im ersten Anstieg der Kurve, bei stärker verdünnter Säure, sind die Cluster mit den Protonen sehr groß und instabil. Diese Cluster sind leicht abbaubar, so daß eine Protonisierung des Polyamides möglich wird. Bei etwas höherer Konzentration der Säuren erhält man kleinere Cluster, die stabiler sind. Sie können schwerer zu Assoziaten abgebaut werden, die in der Lage sind mit dem Polyamid zu reagieren. Dies führt zu einem Abfall der

Sorptionskapazität. Bei noch konzentrierteren Säuren bilden sich kleine Cluster, und es stehen nicht mehr genügend Wassermoleküle zur Verfügung, um die stabilsten Cluster aufzubauen. Dadurch wird die Protonisierung der Amidgruppen wieder erleichtert und die Kapazität des Austauschers steigt an.

Die zweite Erklärungsmöglichkeit geht von einem Cluster aus, in dessen Innerem sich Proton und Säureanion befinden.

Treffen in einem Cluster das Proton und das Säureanion zusammen, bildet sich ein Molekül undissoziierter Säure. Da das Proton als Bestandteil des Wasser sehr leicht beweglich ist, besteht im Mittel immer eine Wechselwirkung zwischen Anion und Proton, die man unter Weglassung der Hydrathülle für Perchlorsäure eventuell wie folgt formulieren kann:



Durch diese "Brückenbindung" (Bildung eines Ionenpaars) bildet sich kein selbständiger Cluster um das Proton[50,51]. Die "Brückenbindung" ist eine Funktion der Struktur des Anions. Für die Salzsäure ist eine solche "koordinative" Bindung des Anions an das Proton unter Ringschluß nur durch Dimerisierung oder unter Zuhilfenahme von Wassermolekülen möglich. Dies kann eine Erklärung für die schlechtere Sorbierbarkeit der Salzsäure geben. Ebenso

kann man die in Kapitel 3.3.2. gegebene Reihe aus der Struktur der Anionen erklären, denn z. B. das Perchloration kann als einzähniger und zweizähniger Ligand auftreten.

Im Extremfall kann man aus diesen Überlegungen auf eine Reaktion eines Ionenpaares der Säure schließen und dadurch folgende Erklärung für den Verlauf der Sorptionskurven geben: Im ersten Anstieg der Kurven werden vollständig dissoziierte Protonen mit den leicht zugänglichen Amidgruppen reagieren. Im Abfall der Kurven befinden sich Anion und Proton in sehr großen Clustern, die nur eine geringe Reaktivität besitzen. Im zweiten Anstieg haben sich dann genügend Ionenpaare und undissoziierte Säuremoleküle gebildet, die jetzt in der Lage sind, über das aktivierte Proton mit den Amidgruppen zu reagieren.

Beide Erklärungen beschreiben Teile des Aktivitätskoeffizienten. Anhand der vorliegenden Messungen kann nicht entschieden werden, welche der beiden Möglichkeiten das richtigere Bild wiedergibt. Aus den Messungen der Abbildung 18 wird aber die Abhängigkeit der Sorption von der Art des Anions deutlich.

4. Einige Verbindungen N,N'-Disubstituierter 1,2-Diaminoäthane

4.1. Das N,N'-Diäthyl-1,2-diaminoäthan und einige seiner Verbindungen

Folgende Verbindungen des N,N'-Diäthyl-1,2-diaminoäthans wurden dargestellt: das N,N'-Diäthyl-1,2-diamino-äthan-dihydrogenchlorid, das auch am Stickstoffatom teilweise deuteriert dargestellt wurde, das N,N'-Diäthyl-1,2-diaminoäthan-trihydrat, das Bis(N,N'-Diäthyl-1,2-diaminoäthan)-kupfer(II)chlorid-dihydrat und das N,N'-Diäthyl-1,2-diaminoäthan-N,N'-dibenzoat. Die erste Verbindung wurde bereits in der Literatur beschrieben[42], auf die letzte wurde in den Kapiteln 2.2.2. und 2.4. eingegangen.

4.1.1. Das N,N'-Diäthyl-1,2-diaminoäthan

Das N,N'-Diäthyl-1,2-diaminoäthan ist eine farblose, stark hygroskopische Flüssigkeit. Es besitzt die Struktur

$$CH_3-CH_2-NH-CH_2-CH_2-NH-CH_2-CH_3$$

In vielen Reaktionen ist es dem 1,2-Diaminoäthan ähnlich.

Das NMR-Spektrum des Amins (ohne Lösungsmittel) zeigt drei Signalgruppen:

Lage des Signals:	Zuordnung:
- 1,06 ppm (Triplett)	$-CH_3$
- 1,28 ppm (Singulett)	-NH-
- 2,62 ppm (Quartett)	$-CH_2$-Methyl
- 2,67 ppm (Singulett)	$N-CH_2-CH_2-N$

Die beiden letzten Signale bilden eine Gruppe, da ein Peak des Quartetts nahezu mit dem Singulett zusammenfällt.

Das IR-Spektrum des Amins ist in der Abb. 19 dargestellt. Es wurde als kap. Film aufgenommen.

4.1.2.1. Das N,N'-Diäthyl-1,2-diaminoäthan-dihydrogenchlorid

Zur Darstellung dieses Ammoniumsalzes wurden 3 g N,N'-Diäthyl-1,2-diaminoäthan in 20 ml Tetrahydrofuran gelöst und so lange unter Wasserkühlung tropfenweise mit konzentrierter Salzsäure versetzt, bis die Lösung gegenüber Indikatorpapier deutlich sauer reagierte. Das ausgefallene Ammoniumsalz wurde abgesaugt, mit Tetrahydrofuran gewaschen und über Nacht im Vakuum über Phosphorpentoxid getrocknet. Die Ausbeute beträgt 3,9 g (80 % bezogen auf das eingesetzte Amin).

Das N,N'-Diäthyl-1,2-diaminoäthan-dihydrogenchlorid kristallisiert in glänzenden, weißen Blättchen, die bei 266 - 267° C unter Zersetzung schmelzen. Es ist gut in

Wasser und Alkohol löslich.

Das NMR-Spektrum des Ammoniumsalzes (Lösungsmittel D_2O) zeigt folgende Signale:

Lage des Signals:	Zuordnung:
a) - 1,61 ppm (Triplett)	$-CH_3$
b) - 3,50 ppm (Quartett)	$-CH_2$-Methyl
c) - 3,76 ppm (Singulett)	N-CH_2-CH_2-N
d) - 5,01 ppm (Singulett)	HOD aus $-NH_2^+-$

Durch den schnellen Austausch der Protonen am Stickstoffatom beruht das Signal d hauptsächlich auf HOD-Molekülen. Die Integration des Spektrums zeigt mit guter Genauigkeit ein Protonenverhältnis, das auf das Diammoniumsalz zutrifft:

a : b : c : d = 6,0 : 3,9 : 4,1 : 4,2

Das IR-Spektrum befindet sich in guter Übereinstimmung mit den von MUREINIK und ROBB[42] gegebenen Daten.

4.1.2.2. Das N,N'-Diäthyl-1,2-diaminoäthan-dihydrogenchlorid (d_4)

Zur Darstellung des Tetradeutero-Ammoniumsalzes wurden 3 g N,N'-Diäthyl-1,2-diaminoäthan in 20 ml Tetrahydrofuran gelöst und mit Deuterosalzsäure nach der zuvor (Kap. 4.1.2.1.) gegebenen Vorschrift versetzt. Nach dem Absaugen des Ammoniumsalzes wurde es mit wenigen Tropfen 40 %iger Deuteronatronlauge in das freie Amin überführt. Durch die entstandene hohe Salzkonzentration

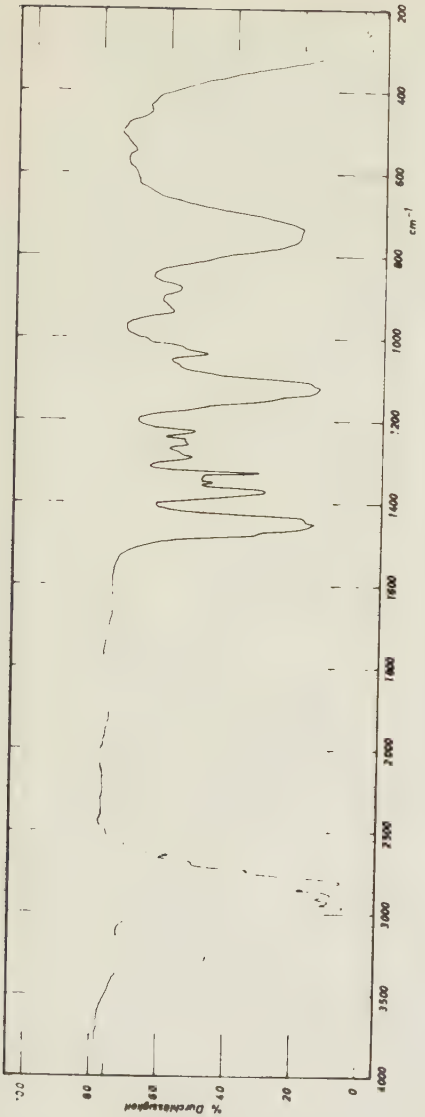


Abb. 19 IR-Spektrum des N,N'-Diäthyl-1,2-diaminoäthans

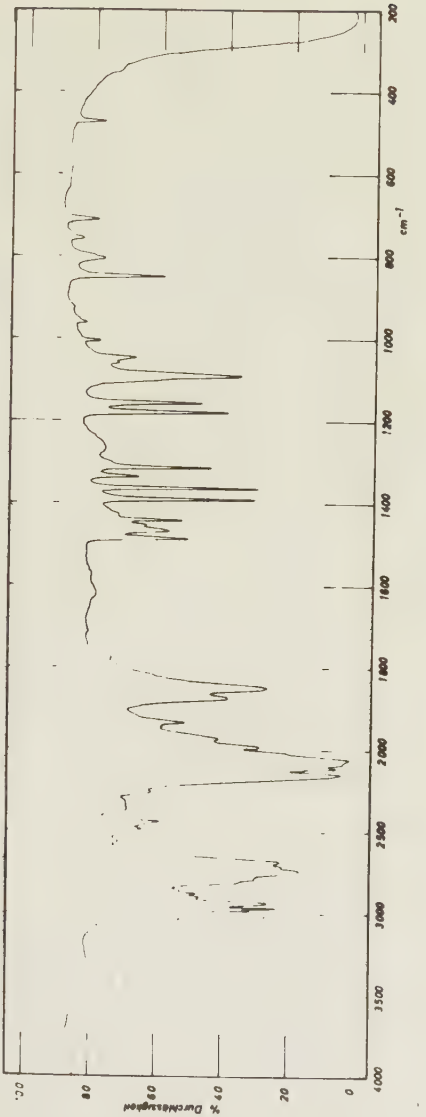


Abb. 20 IR-Spektrum des N,N'-Diäthyl-1,2-diaminoäthan-dihydrogenchlorids (d_4)

wurde das teilweise deuterierte Amin ausgesalzen und nach der Abtrennung von der wäßrigen Phase in etwa 10 ml Tetrahydrofuran gelöst. Anschließend wurde erneut mit Deuterosalzsäure gefällt und nach dem Absaugen über Phosphorpentoxid im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt etwa 1,7 g (45 % bezogen auf das eingesetzte Amin. Das Ammoniumsalz ist zu etwa 75 % am Stickstoffatom deuteriert.).

Das IR-Spektrum ist in Abb. 20 dargestellt. Es wurde als KBr-Preßling aufgenommen.

4.1.3. Das N,N'-Diäthyl-1,2-diaminoäthan-trihydrat

Beim Versetzen von N,N'-Diäthyl-1,2-diaminoäthan mit wenig Wasser fällt unter starker Erwärmung, die bis zum Sieden des Amins führen kann, ein weißer, kristalliner Niederschlag, der sich in überschüssigem Amin oder Wasser, in Methanol, Chloroform, Äther und Tetrahydrofuran leicht löst.

Zur Darstellung des Hydrates wurden zu 3 g N,N'-Diäthyl-1,2-diaminoäthan unter Wasserkühlung gerade so viel Wasser zugetropft, daß der Niederschlag beginnt sich wieder aufzulösen. Dann wird scharf abgesaugt. Ein weiteres Entfernen überschüssigen Wassers ist nicht möglich, ohne die Verbindung zu zersetzen.

Zur Bestimmung der addierten Wassermenge wurde ein NMR-Spektrum aufgenommen (Lösungsmittel D_2O). Es zeigt

folgende Signale:

Lage des Signals:	Zuordnung:
a) - 1,29 ppm (Triplett)	$-CH_3$
b) - 2,88 ppm (Quartett)	$-CH_2$-Methyl
c) - 2,93 ppm (Singulett)	$N-CH_2-CH_2-N$
d) - 5,13 ppm (Singulett)	HOD aus H_2O und NH

Die Integration des Spektrums ergibt folgende Werte:

a : (b + c) : d = 6,1 : 7,9 : 8,4

Da die Verbindung durch ihre Darstellung nicht gebundenes Wasser enthält und außerdem in D_2O, das aber nur sehr geringe Mengen HOD enthielt, gelöst wurde, ist der Wert für d sicherlich etwas zu hoch. Aus dem NMR-Spektrum läßt sich die Formel

$$C_6H_{16}N_2 \cdot 3\ H_2O$$

ableiten.

Das IR-Spektrum ist in Abb. 21 wiedergegeben. Es wurde von 4000 - 1350 cm^{-1} in Fluorcarbonöl und von 1350 - 300 cm^{-1} in Nujol aufgenommen.

Schon das freie Amin zeigt eine schwache Bande bei 935 cm^{-1} (vgl. Abb. 19), die jetzt stärker ausgeprägt bei 950 cm^{-1} erscheint. MURELIK und ROBB[42] geben für eine NH_2^+-Schwingung im Ammoniumchlorid des Amins 920 cm^{-1} an. Es kann angenommen werden, daß es sich auch im freien Amin und im Hydrat um eine NH_2^+-Schwingung oder um eine Schwingung der NHN- bzw. NHO-Wasserstoffbrücke handelt. Gleichzeitig treten schwache Banden im Gebiet 2750 - 2400 cm^{-1} auf, die im Allgemeinen

Abb. [illegible] IR-Spektrum des 1,1'-[illegible]äthyl-[illegible]-di[illegible]-tri-hydrates

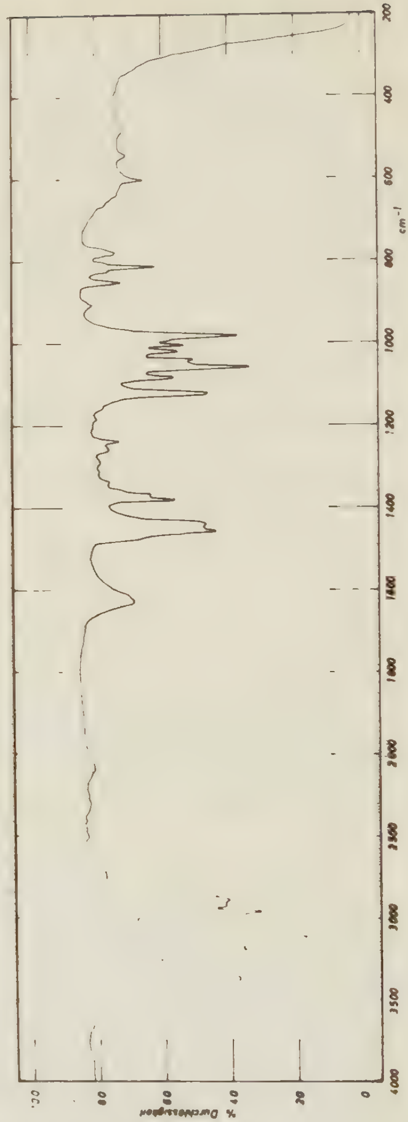
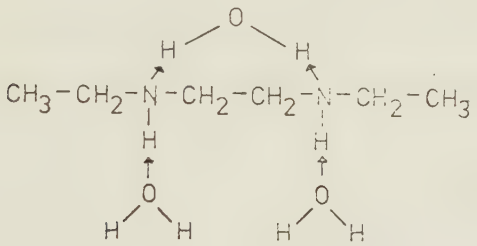


Abb. [illegible] IR-Spektrum des Bis(1,1'-[illegible]-diiminoäthan)-kupfer(II)chlorid-di-hydrates

typisch für Ammoniumsalze sind[16, 25, 32].

Das flüssige Amin ist über NHN-Brücken assoziiert. Im Trihydrat des Amins können diese Brücken durch eingeschobene Wassermoleküle gelöst worden sein und es kann sich folgende Struktur gebildet haben:



4.1.4. Das Bis(N,N'-Diäthyl-1,2-diaminoäthan)-kupfer(II)-chlorid-dihydrat

Zur Darstellung dieses Salzes wurden 1,7 g Kupfer(II)-chlorid-dihydrat in 50 ml Tetrahydrofuran gelöst und 2,1 g N,N'-Diäthyl-1,2-diaminoäthan zugetropft. Es fiel zu Anfang ein gelartiger, blauer Niederschlag, der sich bei Zusatz von weiterem Amin in eine leuchtend blaue, kristalline Substanz umwandelte. Die Ausbeute betrug 3,5 g (91 % bezogen auf das eingesetzte Amin). Der Kupfergehalt wurde mit ÄDTA titriert. Es wurden 16,2 % Kupfer gefunden (Theorie: 15,8 %). Der Chloridgehalt wurde nach Volhardt titriert. Es wurden 17,3 % Chlorid gefunden (Theorie: 17,6 %). Die Verbindung löst sich mit leuchtend blauer Farbe gut in Wasser. Sie hat einen

Schmelzpunkt von 147,5° C (Zersetzung).

Das IR-Spektrum ist in Abb. 22 wiedergegeben. Es wurde als KBr-Preßling aufgenommen.

Auf den Wassergehalt der Verbindung weisen die Banden bei 3368 und 1626 cm^{-1} hin. Die ν-NH-Schwingung ist um mehr als 90 cm^{-1} gegenüber dem flüssigen Amin verschoben und in verschiedene Einzelbanden aufgespalten. Sie liegen bei 3192 bis 3119 cm^{-1}. In diesem Spektrum sind im Gegensatz zum flüssigen Amin (vgl. Abb. 19) und zum Trihydrat (vgl. Abb. 21) keine Banden im Bereich 2800 - 2500 cm^{-1} feststellbar. Auch fehlen hier die Banden 935 und 738 cm^{-1}. Diese Veränderungen können durch die Lösung von NH-Brücken hervorgerufen werden. Der ν-CuN-Schwingung kann wahrscheinlich die Bande bei 602 cm^{-1} zugeordnet werden.

4.2. Das N,N'-Diphenyl-1,2-diaminoäthan und einige seiner Verbindungen

Folgende Verbindungen des N,N'-Diphenyl-1,2-diaminoäthans wurden dargestellt: das N,N'-Diphenyl-1,2-diaminoäthan-dihydrogenchlorid, das Bis(N,N'-Diphenyl-1,2-diaminoäthan)-kupfer(II)chlorid und das N,N'-Diphenyl-1,2-diaminoäthan-N,N'-dibenzoat. Auf die letzte Verbindung wurde bereits in Kapitel 2.2.1. eingegangen.

4.2.1. Das N,N'-Diphenyl-1,2-diaminoäthan

Das Diamin ist ein weißer, kristalliner Festkörper, der in Wasser wenig, in Alkohol aber gut löslich ist. Es konnte hier kein Hydrat wie beim N,N'-Diäthyl-1,2-diaminoäthan dargestellt werden.

Das IR-Spektrum des Diamins ist in Abb. 23 wiedergegeben. Es wurde als KBr-Preßling aufgenommen.

4.2.2. Das N,N'-Diphenyl-1,2-diaminoäthan-dihydrogenchlorid

Das Diammoniumsalz wurde nach der in Kapitel 4.1.2.1. gegebenen Vorschrift dargestellt. Die Ausbeute betrug 70 % bezogen auf das eingesetzte Amin.

Das IR-Spektrum ist in Abb. 24 wiedergegeben. Es wurde als KBr-Preßling aufgenommen.

4.2.3. Das Bis(N,N'-Diphenyl-1,2-diaminoäthan)-kupfer(II)-chlorid

Das Kupfersalz wurde nach der in Kapitel 4.1.4. gegebenen Vorschrift dargestellt. Als Lösungsmittel wurde jedoch Methanol verwendet. Das Kupfersalz ist eine dunkle, rotbraune Substanz mit einem Schmelzpunkt von 111° C (Zersetzung). Sie ist in Wasser und Alkohol nur mäßig löslich.

Das IR-Spektrum ist in Abb. 25 wiedergegeben. Es wurde als KBr-Preßling aufgenommen.

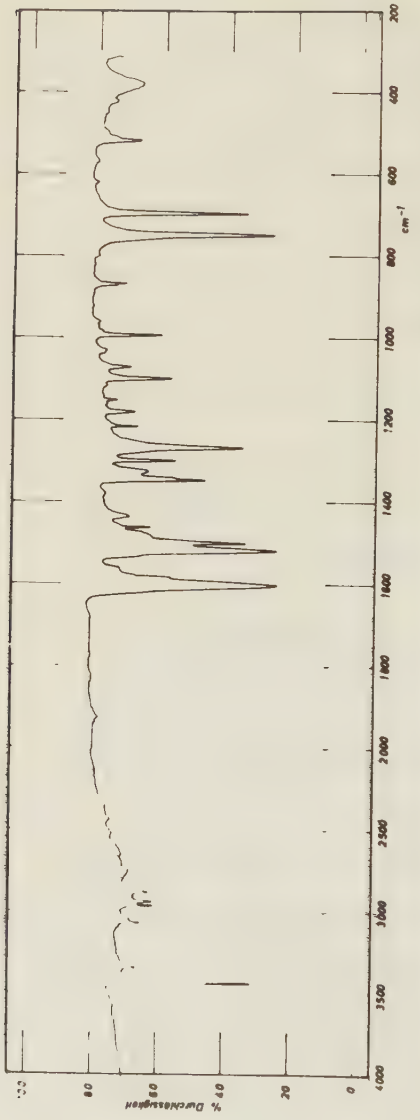


Abb. 23 IR-Spektrum des 1,2'-Diphenyl-1,2-diaminotrans

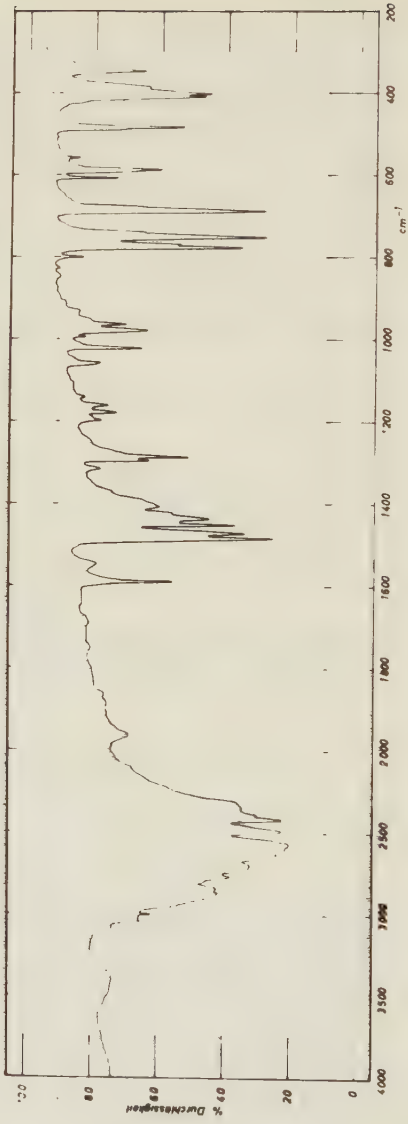


Abb. 24 IR-Spektrum des N,N'-Di...yl-1,2-di...inotrans-...-hydrochlorides

Im Gegensatz zum Bis(N,N'-Diäthyl-1,2-diaminoäthan)-kupfer(II)chlorid-dihydrat zeigen sich hier im Bereich 3000 - 2500 cm^{-1} Absorptionsbanden. Sie deuten auf das Vorliegen von NHN-Brücken im Bis(N,N'-Diphenyl-1,2-diaminoäthan)-kupfer(II)chlorid hin.

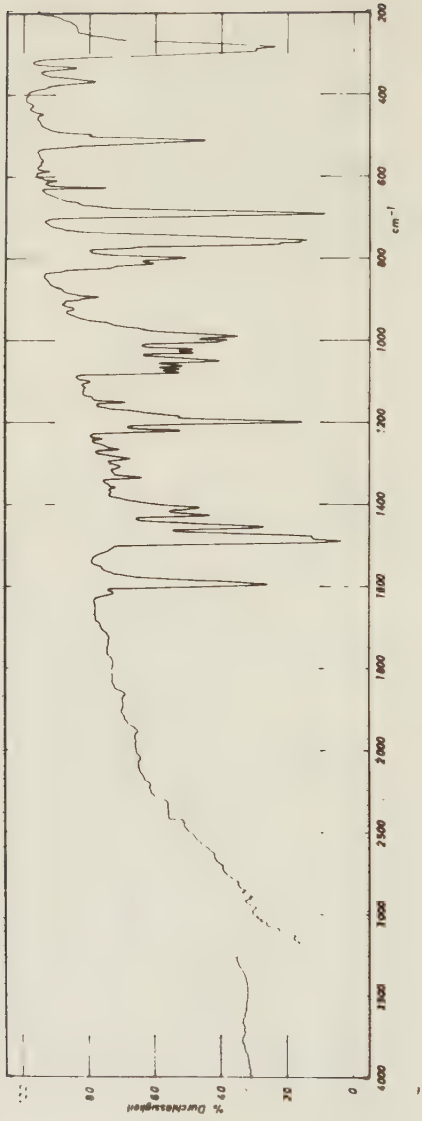


Abb. 25 IR-Spektrum des Bis (N,N'-Diphenyl-1,2-diamino-äthan)-kupfer(II)chlorides

5. Einige Verbindungen des Polyäthylenimins und ihre Verwendbarkeit als Austauscher für Übergangsmetallionen

Polyäthylenimin ist, wenn man von seiner idealen Struktur ausgeht, ein polymeres sekundäres Amin. Man kann es als polymeres N,N'-disubstituiertes 1,2-Diaminoäthan auffassen. Da über den Grad der Vernetzung des Polyäthylenimins keine Einigkeit besteht[43], wurde bei allen Umsetzungen davon ausgegangen, daß das Polyäthylenimin in seiner idealen Kettenstruktur vorliegt.

Im Folgenden sollen die Verbindungen des Polyäthylenimins mit Wasser und Zellulose, das N-Nitroso-polyäthylenimin, das Ammoniumchlorid des Polyäthylenimins und einige seiner Amide untersucht werden.

5.1. Polyäthylenimin und Wasser

Hochpolymeres Äthylenimin ist im Handel als 50 %ige wäßrige Lösung erhältlich. Bei 40° C gibt eine solche Lösung innerhalb von 5 Stunden das Wasser nahezu vollständig ab. Trägt man die Abgabe des Wassers in der Abhängigkeit von der Zeit graphisch auf, erhält man die in der Abb. 26 wiedergegebene Kurve. Sie zeigt nach etwa zwei Stunden eine deutliche Stufe. Berechnet man an dieser Stelle das molare Verhältnis von Stickstoff zu Wasser, unter Annahme einer genau 50 %igen Lösung eines idealen Polyäthylenimins, so erhält man das Verhältnis von 1 : 0,48. Das bedeutet, daß an dieser Stelle

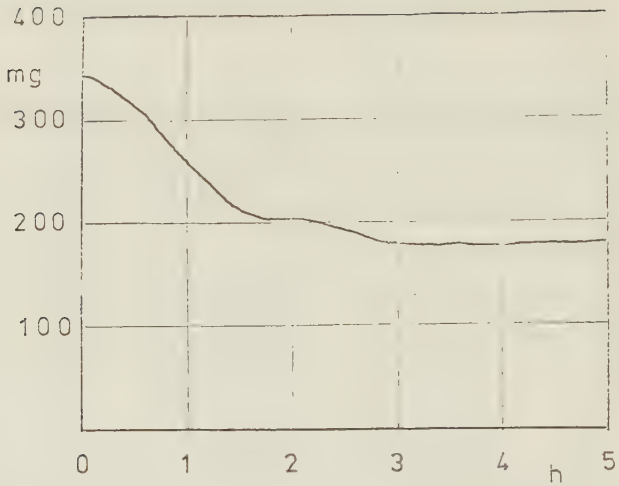


Abb. 26 Die Abgabe von Wasser aus einer 50 %igen Polyäthyleniminlösung

der Kurve von zwei Äthylenimingruppen ein Molekül Wasser gebunden wird. Dieses Wasser wird wahrscheinlich als Brücke zwischen zwei Aminogruppen fungieren, ähnlich dem einen Wassermolekül im N,N'-Diäthyl-1,2-diaminoäthantrihydrat (vgl. Kap. 4.1.3.). Die Brückenbildung durch das Wasser wird sowohl intra- als auch intermolekular erfolgen können.

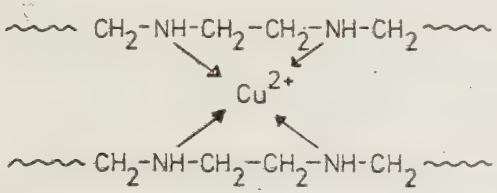
Es kann, auch mit Hilfe der IR-Spektroskopie, nicht entschieden werden, ob ein völliges Trocknen des Polyäthylenimins erzielt werden konnte, da im IR-Spektrum nur sehr breite, uncharakteristische Banden auftreten.

5.2. Polyäthylenimin-Zellulosen

5.2.1. Polyäthylenimin-Zellulose niedriger Kapazität

ZIEGLER, ZIEGELER und WINKLER[44, 45] beschreiben die Darstellung und Anwendung einer Polyäthylenimin-Zellulose als Austauscher für Kupferionen. Von SCHWEDT[46] und STREIT[47] wurden diese Zellulosen auf ihren Gehalt an Stickstoff analysiert und daraus Rückschlüsse auf ihren Polyäthylenimin-Gehalt gezogen. SCHWEDT gibt einen Gehalt von 0,15 % Stickstoff, STREIT einen Gehalt von 0,52 % Stickstoff an. Die Gesamtkapazität der Polyäthylenimin-Zellulose beträgt nach ZIEGELER[44] 2,8 mg Cu^{2+}/g. STREIT nennt für sein Produkt unter den gleichen Bedingungen eine Kapazität von 2,6 mg Cu^{2+}/g.

Wenn eine ideale Kettenstruktur des Polyäthylenimins und die in der Formel dargestellte Reaktion mit Kupferionen angenommen wird, ergibt sich für das Zentralatom die Koordinationszahl vier gegenüber dem Polyäthylenimin:



Bei Annahme einer Gesamtkapazität von 2,5 mg Cu^{++}/g (gemessen bei pH 4,5 [44 - 47]) ergibt sich unter den genannten Voraussetzungen bei einem Stickstoff-Gehalt der Polyäthylenimin-Zellulose von 0,15 % für das Kupfer die rechnerische Koordinationszahl von etwa vier gegenüber dem Polyäthylenimin. Das bedeutet, daß alle Stickstoffatome mit Kupferionen in Reaktion treten. Dies erscheint aus zwei Gründen unwahrscheinlich:

1. Die Sorption des Kupfers findet bei einem pH-Wert von 4,5 statt. Unter diesen Bedingungen muß, da Polyäthylenimin stark basisch ist, schon ein Teil des Amin-Stickstoffs Ammoniumsalze gebildet haben und dadurch nicht mehr für die Reaktion mit Kupferionen zur Verfügung stehen.

2. Die Struktur des Polyäthylenimins kann nicht als ideale Kette angesehen werden, es liegen Verzweigungen vor. Dadurch und durch die Verschlingung von Ketten untereinander und mit der Zellulose können Stickstoffatome so abgeschirmt werden, daß sie für Kupferionen nicht mehr zugänglich sind.

Aus diesen Überlegungen kann abgeleitet werden, daß der von SCHMEDT gemessene Stickstoffgehalt der Polyäthylenimin-Zellulose zu gering sein wird.

Bei einem Stickstoffgehalt der Polyäthylenimin-Zellulose von 0,52 %, wie er von SCHMEDT angegeben wird, entfallen auf ein Kupferion neun Stickstoffatome. Geht man

davon aus, daß ein Kupferion höchstens vier Stickstoffatome an sich binden kann, ergibt sich, daß über die Hälfte der Stickstoffatome wegen der unter 1. und 2. genannten Gründe nicht reagiert hat.

5.2.2. Polyäthylenimin-Zellulose mit hoher Kapazität

Wird zu einer 20 %igen wäßrigen Lösung von Polyäthylenimin eine Lösung von Zellulose in SCHWEIZERs Reagenz unter kräftigem Rühren zugetropft, fällt ein blaues Gel aus. Nach dem Trocknen, Mahlen und Waschen mit verdünnter Salzsäure kann diese Substanz als Polyäthylenimin-Zellulose-Austauscher verwendet werden. Die so gewonnene Polyäthylenimin-Zellulose zeigt bei einem pH-Wert von 4,5 eine Gesamtkapazität von 70 - 80 mg Cu^{2+}/g.

Die quantitative Elution des Kupfers von dieser Polyäthylenimin-Zellulose konnte mit Säuren, Reduktionsmitteln oder Komplexbildnern nicht durchgeführt werden, da die Elutionsmittel nicht mehr in das Innere der Austauscher-Teilchen eindrangen.

Der Elutionsvorgang des Kupfers von Polyäthylenimin-Austauschern mit verdünnten Säuren besteht in der Hauptsache wohl aus dem Austausch des Kupferions gegen Protonen unter Bildung von Ammoniumsalzen des Polyäthylenimins. Daß dieser Austausch in einigen Fällen nicht vollständig abläuft, kann durch den vermuteten Aufbau der Polyäthylenimin-Kupfer-Verbindung erklärt werden.

Aus der in [illegible] Formel [illegible], da die Stickstoff[illegible], [illegible] bei der Elution [illegible], [illegible] Kupferionen vollständig [illegible]. [illegible] oben und unten sind die Stickstoffatome, wenn man vom Formelbild ausgeht, durch die [illegible]ylen[illegible] und links durch die [illegible]stoffatome der [illegible] durch die Länge der sich weiter fortsetzenden [illegible] geschirmt. Dem Elutionsmittel bleibt damit nur der Weg von oberhalb und unterhalb der Papierebene, [illegible] das Stickstoffatom (bei der Elution mit [illegible]) oder das Kupferion (bei Elution mit komplexbildenden [illegible]tionsmitteln) anzugreifen und dadurch die Stickstoff-Kupfer-Bindung zu lösen. Ist dieser Weg durch andere Moleküle oder Molekülgruppen versperrt, [illegible] Elution mehr statt.

Diese [illegible] unterstützt durch die Untersuchungen von [illegible]. Sie [illegible] verschiedene Vereinigungen des Polyäthylenimins mit Kupferionen. In verdünnter Lösung soll das [illegible] zwei [illegible] Polyäthylenimin-Mole[illegible], so wie es in [illegible] 5.[illegible]. In konzentrierteren Lösungen [illegible] [illegible]

[illegible], daß sich das Polyäthylenimin-[illegible] mit [illegible] (vgl. Abb. 5.[illegible].1.) [illegible]

verdünnte Polyäthylenimin-Lösung verhält (d. h. die Polyäthylenimin-Moleküle werden durch Wasserstoffbrücken mit der Zellulose in gestreckter Form gehalten), bieten die Fasern allen Angriffen aus der wäßrigen Lösung eine große Oberfläche. Mit Hilfe der oben genannten Überlegungen erklärt dies die leichte Elution und Sorption von Kupferionen an dieser Polyäthylenimin-Zellulose.

Für die Polyäthylenimin-Zellulose mit hoher Kapazität kann das Bild einer konzentrierten Polyäthylenimin-Lösung angewendet werden. Die einzelnen Polyäthylenimin-Moleküle sind hier relativ dicht nebeneinander auf der Zellulose verankert und können nicht mehr die gestreckte Form einnehmen. Sie werden sich zusammenknäueln. Die Aufnahme von Kupferionen führt zu einer Schrumpfung und Hydrophobierung der Knäuel[48], dadurch wird der Angriff des Elutionsmittels erschwert, wenn nicht gar unmöglich gemacht.

5.3. Das 1-Nitrosopolyäthylenimin

5.3.1. Die Darstellung eines 1-Nitrosopolyäthylenimin-Austauschers

100 g 50 %ige wäßrige Lösung von Polyäthylenimin wurden in einem 1-l-Becherglas mit etwa 250 ml Wasser verdünnt und 100 g Natriumnitrit zugesetzt. Nachdem das

[illegible] das Produkt durch ein Glasfilter abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Das Produkt wurde vier Tage lang bei 60° C im Vakuum über Phosphorpentoxid getrocknet.

Um das N-Nitroso-polyäthylenimin als Austauscher verwenden zu können, ist es notwendig, das getrocknete Produkt in einer Mühle mit Schlagmessern zu [illegible] mit der gleichen bis doppelten Menge an Kieselgur in Wasser aufzuschlämmen, wobei das N-Nitrosopolyäthylenimin wieder quillt. Diese Aufschlämmung wird in ein Allihnsches Rohr gefüllt, unter Saugen leicht festgedrückt und ist dann gebrauchsfertig.

5.3.2. Die Eigenschaften des N-Nitrosopolyäthylenimin-Austauschers

Der Austauscher zeigt sich gegenüber verdünnten Säuren und Laugen beständig. Mit konzentrierter Salzsäure tritt langsame Zersetzung ein, in stärker alkalischer Lösung wird der Austauscher gallertiger, so daß er die Fritte des Allihnschen Rohres verstopfen kann. Die Austausch-Eigenschaften des Materials wurden mit den Ionen Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+} und $[Co(SCN)_4]^{2-}$ untersucht. Gemessen wurde die Gesamtkapazität in Abhängigkeit vom pH-Wert. Dazu wurde nach folgender Vorschrift gearbeitet:

Durch das mit 0,5 g N-Nitrosopolyäthylenimin und 0,5 g Kieselgur gefüllte Allihnsche Rohr wurden 100 ml 1,5 %iger Metallsalzlösung gesaugt. Der pH-Wert wurde zuvor mit Ammoniak-Lösung, Ammoniumacetat, Essigsäure oder Salzsäure eingestellt. Anschließend wurde mit 200 ml Wasser, das mit den obengenannten Reagenzien auf den gleichen pH-Wert eingestellt worden war, gewaschen. Die Elution erfolgte mit 5 - 10 ml 4 n Salzsäure. Das eluierte Metallion wurde mit Komplexon bestimmt.

Bei höheren pH-Werten als acht war ein vollständiges Auswaschen des nicht am Austauscher gebundenen Kobalts nicht möglich. Dieses "freie" Kobalt ist für den starken Anstieg der Kobalt-Kurve in der Abbildung 27 mit verantwortlich.

Für die Sorption des Tetrarhodanocobaltats(II) wurde mit einer 1,5 %igen Kobaltchlorid-Lösung, die 5 % Kaliumthiocyanat enthielt, gearbeitet. Das Waschen des Austauschers erfolgte mit einer Lösung, die außer den Puffersubstanzen noch 3 % Kaliumthiocyanat enthielt. Auch hier konnte mit 4 n Salzsäure eluiert werden.

Die Abbildung 27 zeigt die Gesamtkapazitäten der einzelnen Ionen bezogen auf reines N-Nitrosopolyäthylenimin in Abhängigkeit vom pH-Wert. Aus diesen Kurven ist ersichtlich, daß eine Trennung von Kobalt, Nickel und Kupfer mit diesem Austauscher nicht ohne Weiteres möglich ist. Außerdem wird die Anwendung des N-Nitrosopolyäthylenimins als Austauscher durch seine starke Quellung

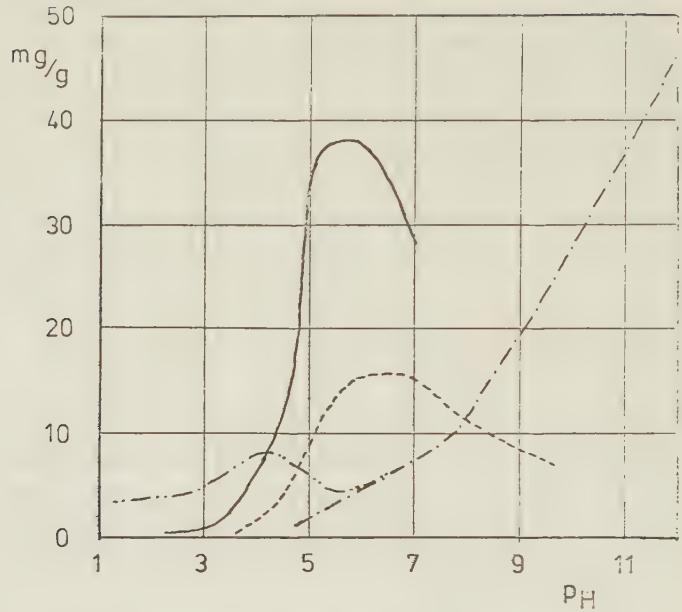


Abb. 27 Die Gesamtkapazität des N-Nitrosopolyäthylenimins in Abhängigkeit vom pH-Wert (——— Cu^{2+}, ------ Ni^{2+}, -.-.-.- Co^{2+}, -..-..-.. $[Co(SCN)_4]^{2-}$)

5.3.3. Das IR-Spektrum des N-Nitrosopolyäthylenimins

Das IR-Spektrum des Polyäthylenimins wurde in der Literatur bereits beschrieben[45,48]. Die Abb. 28 zeigt das Spektrum des N-Nitrosopolyäthylenimins, das nach der in Kap. 5.3.1. gegebenen Vorschrift dargestellt wurde (das Spektrum wurde als KBr-Preßling aufgenommen). Vergleicht man dieses Spektrum mit den von BAZELEIRE und JANDER[49] gegebenen IR-Daten des N-Nitrosodimethylamins und des N-Nitrosodiäthylamins, findet man, daß die Umsetzung des

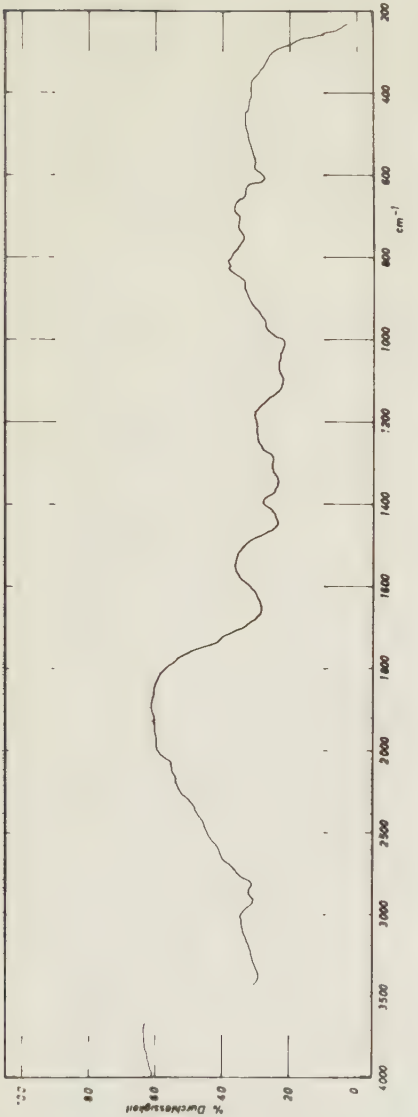


Abb. 28 IR-Spektrum des N-Nitrosopolyäthylenimins

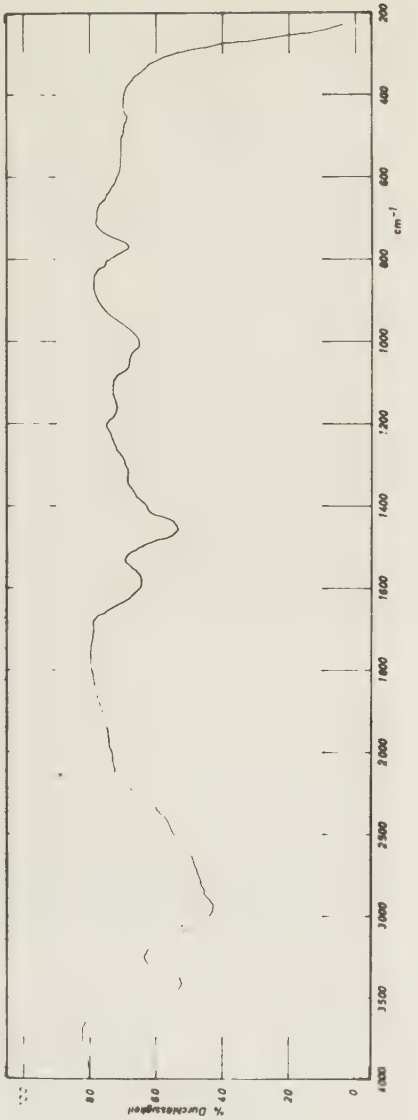


Abb. 29 IR-Spektrum des Ammoniumchlorides des Polyäthylenimins

Polyäthylenimins zu seiner Nitrosoverbindung nicht vollständig abläuft. Dies wird besonders deutlich am Auftreten der ν-NH-Schwingung bei 3400 cm^{-1}. Es kann auch hier, wie beim Polyäthylenimin nicht sicher entschieden werden, ob die Verbindung trotz intensiver Trocknung noch Wasser enthält.

5.4. Das Ammoniumchlorid des Polyäthylenimins

Zur Darstellung des Ammoniumsalzes wurde 50 %ige wäßrige Lösung des Polyäthylenimins unter Rühren mit konzentrierter Salzsäure versetzt, bis die Lösung deutlich sauer reagierte. Dann wurde durch Zusatz von Tetrahydrofuran das Salz gefällt und im Vakuum getrocknet.

Das IR-Spektrum (KBr-Preßling) ist in der Abb. 29 wiedergegeben. Das Ammoniumsalz ist nach dem Trocknen eine spröde, glasartige Substanz, die gut wasserlöslich ist. Die relativ große Intensität der ν-NH-Schwingung legt den Schluß nahe, daß keine vollständige Umsetzung zum Ammoniumsalz stattgefunden hat.

5.5. Die Amide des Polyäthylenimins

Amide des Polyäthylenimins sollten ein ähnliches Verhalten gegenüber Übergangsmetallkomplexen zeigen wie Polyamide, wenn es gelingt, das Polyäthylenimin makromolekular vollständig umzusetzen. Die vollständige Umsetzung zum Benzamid, wenn das Polyäthylenimin an Zellulose gebunden

ist, beschrieben [47]. Es wurde nun versucht, ob sich Amide des Polyäthylenimins darstellen lassen und ob sie als Austauscher einsetzbar sind, wenn ohne Trägermaterial Zellulose bearbeitet wird. Auf diese Weise sollten Austauscher mit hohen Kapazitäten entstehen.

5.3.1. Das Benzamid des Polyäthylenimins

Zur Darstellung des Benzamides wurde nach der Vorschrift von [illegible] und [illegible] verfahren (vgl. Kap. 2.2.2.). Bei der Reaktion fällt eine weiße, gummiartige Substanz aus, die durch Waschen mit verdünnter Natronlauge und mit Wasser gereinigt wurde. Beim Trocknen im Vakuum bildet sich ein klarer, glasartiger, hellgelber Festkörper.

Das IR-Spektrum des Benzamides ist in Abb. 30 (KBr-Preßling) wiedergegeben.

Das so gewonnene Benzamid des Polyäthylenimins zeigt nur noch eine schwache Reaktion mit Kupferionen, was auf eine nicht ganz vollständige Umsetzung aller Iminogruppen hindeutet. Die Reaktion mit komplexen Übergangsmetallsäuren verläuft nur sehr langsam. Als Austauscher ist das Benzamid des Polyäthylenimins nicht direkt einsetzbar, da es mit Wasser bald wieder zu einer gummiartigen [illegible]

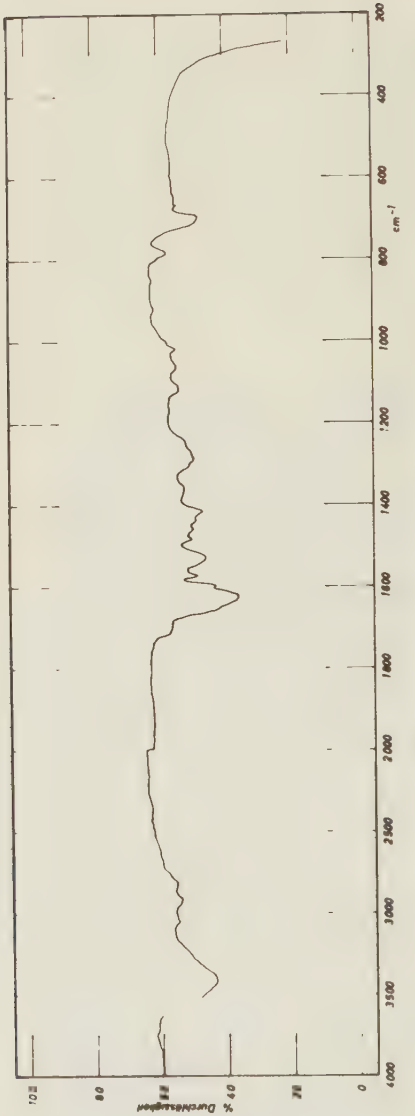


Abb. 30 IR-Spektrum des Benzamides des Polyäthylenimins

Abb. 31 IR-Spektrum der Umsetzung von Polyäthylenimin mit Oxalsäure

5.5.2. Das Acetamid und das Propionamid des Polyäthylenimins

Zur Darstellung wurden Essigsäureanhydrid oder Propionsäureanhydrid mit Polyäthylenimin in Wasser/Dioxan umgesetzt. Zur Bindung der entstehenden Säuren wurde verdünnte Natronlauge zugetropft, so daß die Lösungen immer schwach alkalisch reagierten. Auf diesem Wege gelang keine vollständige Umsetzung des Polyäthylenimins.

Auch die Umsetzung von getrocknetem Polyäthylenimin mit Acetylchlorid in Dioxan unter Einsatz von Pyridin, Triäthylamin oder Trimethylamin als Hilfsbasen zur Bindung der entstehenden Salzsäure verlief nicht vollständig zum Amid. Das Acetamid und das Propionamid des Polyäthylenimins sind außerdem sehr wahrscheinlich in Wasser löslich und somit nicht als Austauscher einsetzbar.

5.5.3. Die Umsetzung des Polyäthylenimins mit Oxalsäure

Versetzt man 20 g 50 %ige wäßrige Lösung des Polyäthylenimins mit 29 g Oxalsäuredihydrat, bildet sich unter starker Erwärmung eine klare Lösung. Diese Lösung wurde vier Stunden lang auf 140° C erhitzt. Man erhält ein gelbes Produkt, das in der Wärme gummiartig und in der Kälte spröde ist. In Wasser sind etwa 50 % des Materials löslich. Der unlösliche Rückstand quillt mit Wasser und ist als Austauscher einsetzbar.

Bei dieser Umsetzung findet wahrscheinlich eine Vernetzung einzelner Polyäthylenimin-Moleküle durch

Diamidbildung mit der Oxalsäure statt. Man kann dieses Material auch als ein in Wasser unlösliches Polyäthylenimin auffassen. Das IR-Spektrum ist in der Abb. 31 wiedergegeben. Daran ist erkennbar, daß nur ein geringer Teil der NH-Gruppen mit der Oxalsäure reagierte.

Von diesem Material wird Kupfer mit sehr hoher Kapazität sorbiert. Die Gesamtkapazität liegt über 200 mg Cu^{2+}/g Austauscher. Eine vollständige Elution des Kupfers ist aber auch hier, wahrscheinlich aus den in Kap. 5.2.2. genannten Gründen, nicht möglich.

6. Die Darstellung von Polybutylenglykol und seine Anwendung als Austauscher

Polybutylenglykol ist ein aliphatischer polymerer Äther, der in Wasser nur wenig löslich ist. Er sollte, wie monomere Äther, in der Lage sein mit komplexen Übergangsmetallsäuren zu reagieren. Im Folgenden soll seine Anwendung als Austauscher anhand qualitativer Reaktionen untersucht werden.

6.1. Die Darstellung von Polybutylenglykol

Tetrahydrofuran läßt sich durch geeignete Katalysatoren zu Polybutylenglykol polymerisieren[53, 54]. Für die Darstellung von Austauscher-Materialien wurden drei verschiedene Polymerisate hergestellt. Dazu wurde nach folgenden Arbeitsvorschriften verfahren:

a. Zu 72 g (1 Mol) trockenem, frisch destilliertem, Tetrahydrofuran wurden in einer Eis-Kochsalz-Mischung unter Rühren innerhalb einer halben Stunde 5,8 g (0,05 Mole) Chlorsulfonsäure zugetropft. Anschließend wurde noch vier Stunden lang unter Kühlung weitergerührt. Nach drei Tagen wurden 50 ml Wasser zugesetzt und nicht umgesetztes Tetrahydrofuran teilweise abdestilliert. Das zurückbleibende farblose Öl wurde vom Wasser getrennt und noch dreimal mit je 50 ml Wasser gewaschen. Unter Rühren wurde das Öl bei 110° C getrocknet. Nach dem Abkühlen auf -20° C erstarrte

das Öl zu einer wachsartigen Substanz, die bei etwa 30° C erweicht.

b. 72 g (1 Mol) frisch destilliertes Tetrahydrofuran wurden mit 5 g (0,05 Mole) Bernsteinsäureanhydrid und 0,1 ml 2,5 %iger Perchlorsäure versetzt. Nach sechs Tagen wurde das entstandene Öl mit Wasser und mit verdünnter Natronlauge gewaschen. Dann wurde wie unter a. beschrieben weiter aufgearbeitet.

c. 72 g (1 Mol) trockenes, frisch destilliertes Tetrahydrofuran wurde mit 2 ml Bortrifluorid-Ätherat und 3 ml Epichlorhydrin versetzt und nach dem Anspringen der Reaktion mit Wasser gekühlt. Nach zwei Stunden war ein zähes Öl entstanden, das nach zwölf Stunden wie unter a. beschrieben aufgearbeitet wurde.

Alle drei Polymeren sind wachsartige Substanzen mit einem Erweichungspunkt wenig über 30° C. Die Polymeren stehen im Gleichgewicht mit Tetrahydrofuran[54], deshalb ist es nicht möglich, reine höher polymerisierte Präparate darzustellen.

6.2. Die Anwendung von Polybutylenglykol als Austauscher

Die Eigenschaften der Polymeren werden beeinflußt durch ihre Endgruppen, die aus Teilen der zugesetzten Katalysatoren bestehen.

Das Produkt a. besitzt eine zu hohe Wasserlöslichkeit, um als Austauscher eingesetzt werden zu können.

Das Produkt b. ist nicht direkt als Austauscher einsetzbar. Deshalb wurde Glaspulver mit einer 5 %igen Lösung von Polybutylenglykol in Dichlormethan befeuchtet und unter Rühren das Lösungsmittel verdampft. Man erhält ein Pulver, das zwei- bis dreimal als Austauscher eingesetzt werden kann. Das Material sorbiert nicht die Rhodanokomplexe des Kobalts und des Eisens, es zeigt aber eine gute Sorptionsfähigkeit für den orangeroten Komplex des Rheniums, der entsteht, wenn zu rhodanid-haltigen Perrhenat-Lösungen Zinn(II)-chlorid zugesetzt wird. Perrhenat selbst wird nicht sorbiert. Unter den genannten Bedingungen wird auch das Molybdän sorbiert, es scheint aber leichter auswaschbar zu sein. Die Elution kann durch Oxydation zum Perrhenat bzw. Molybdat erfolgen.

Das Produkt c. ist im Vergleich zu den ersten beiden Polymeren stark hydrophob. Ein mit diesem Material hergestellter Austauscher sorbiert aufgrund seiner geringen Benetzbarkeit schlechter. Mit dem Produkt c. kann aber die obengenannte Rhenium-Verbindung extrahiert werden, während die Produkte a. und b. mit Dichlormethan Emulsionen bilden, die sich nicht absetzen.

7. Zusammenfassung

Einige Verbindungen der Tetrachlorogoldsäure(III) mit N,N'-Disubstituierten 1,2-Diaminoäthan-N,N'-dicarbonsäureamiden wurden dargestellt und anhand von IR-Spektren die möglichen Strukturen dieser Verbindungen diskutiert. Mit dem N,N'-Diäthyl-1,2-diaminoäthan-N,N'-dibenzoat wurde eine extraktiv-photometrische Bestimmungsmethode für Gold entwickelt und ausgeführt. Sie zeichnet sich besonders durch eine gute Trennung des Goldes von Antimon, Wismut und einigen Platinmetallen aus.

Die Reaktion von Tetrachlorogoldsäure(III) mit Polyamid wurde untersucht und daraus eine Bestimmungsmethode für das Gold entwickelt und ausgeführt, indem das Polyamid als spezifischer Austauscher eingesetzt wurde. Hier wurden gute Trennungen des Goldes von vielen Übergangsmetallionen erzielt. Besonderer Wert wurde bei der Anwendung dieses Austauschers auf eine schnelle und einfache Elutions- und Bestimmungsmethode gelegt.

Die Sorbierbarkeit anderer anorganischer Säuren wurde ebenfalls untersucht. Es wurden die Sorptionskapazitäten für Salzsäure und Perchlorsäure bestimmt und der Versuch unternommen, Erklärungen für das unterschiedliche Sorptionsverhalten dieser beiden Säuren zu geben.

Im Ganzen werden acht Verbindungen N,N'-disubstituierter 1,2-Diaminoäthane und des Polyäthylenimins mit

kupferionen, Salzsäure und Wasser beschrieben und ihre IR-Spektren angegeben. Anhand von IR- und NMR-Daten werden einige Bindungsfragen diskutiert.

Das Sorptionsverhalten zweier Polyäthylenimin-Zellulosen für Kupferionen wird diskutiert und die Anwendbarkeit einiger Umsetzungsprodukte des Polyäthylenimins mit Nitrit oder Carbonsäuren untersucht.

Das letzte Kapitel beschreibt einige Versuche zur Darstellung von Polybutylenglykol und seine Anwendbarkeit als Austauscher.

8. [illegible]

1 Singh, [illegible] I., Rivest, R., Can. J. Chem. 46, S. 1773 (1968)

2 Giora, J. M., Susz, B. P., Helv. Chim. Acta 1971, S. 2251

3 [illegible], J. Chem. Soc. A, 1970, S. [illegible]

4 Vincentini, G., [illegible], J. Inorg. Nucl. Chem. 28, S. [illegible] (1966)

5 Vincentini, G., Perrier, M., Prado, J. C., ibid. 31, S. 825 (1969)

6 Vincentini, G., de Carvalho, E., ibid. 28, S. 2987 (1966)

7 Vincentini, G., Airoldi, C., ibid. 33, S. 1733 (1971)

8 Schwartz, D., Heyer, R., ibid. 29, S. 1384 (1967)

9 Ford, B. F. E., Sams, J. R., Goel, R. G., Ridley, D. R., ibid. 33, S. 23 (1971)

10 Paul, R. C., Pritam Singh, Lakhani, H. S., Chadha, S. L. ibid. 32, S. 3694 (1970)

11 Wayland, B. B., Schramm, R. F., Inorg. Chem. 8, S. 971 (1969)

12 Kutek, F., Collect. Czech. Chem. Commun. 32, S. [illegible] (1967)

13 Paul, R. C., Chadha, S. L., J. Less-Common Metals 16, S. 288 (1968)

14 Paul, R. C., Moudgil, A. K., Chadha, S. L., Vasisht, S. K., Indian J. Chem. 8, S. 1017 (1970)

15 Ziegler, M., Bath, P., Winkler, H., Angew. Int. Ed. 8, S. 980 (1969)

16 Barth, P., Diplomarbeit, Göttingen 1968

17 Autorenkollektiv, Organikum, 7. Aufl., Berlin 1967

18 Rogers, M. T., Woodbrey, J. C., J. Phys. Chem. 66, S. 540 (1962)

19 Spassov, S. L., Buzova, Ts., Chorbanov, B., Z. Naturforsch. 25 b, S. 347 (1970)

20 Matsubayashi, G.-E., Tanaka, T., J. Inorg. Nucl. Chem. 31, S. 1963 (1969)

21 Siddall, T. H., J. molecul. Spectrosk. 20, S. 183 (1966)

22 Weckherlin, S., Lüttke, W., Z. f. Elektrochem. 64, S. 1228 (1960)

23 Kniseley, R. N., Fassel, V. A., Farquhar, E. L., Gray, L. S., Spectrochim. Acta 18, S. 1217 (1962)

24 Kartritzky, A. R., Jones, A. Y., Chem. and Ind., 1961, S. 722

25 Bellamy, L. J., Ultrarotspektrum und chemische Konstitution, 2. Aufl., Darmstadt 1966

26 Doßmann, St., Diplomarbeit, Göttingen 1972

27 Ziegler, M., pers. Mitteilung

28 Nakamoto, K., Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 2. Aufl., New York 1970

29 McBryde, W. A. E., Yoe, J. H., Analyt. Chem. 20, S. 1094 (1948)

30 Strelow, F. W. E., Feast, E. C., Mathews, P. W., Bothma, C. J. C., van Zyl, C. R., Analyt. Chem. 38, S. 115 (1966)

31 Klotz, I. M., Franzen, J. S., J. Am. Chem. Soc. 84, S. 3461 (1962)

32 Hedinger, H. J., Infrarotspektroskopie, Frankfurt am Main 1971

33 Puffr, R., Sebenda, J., Coll. Czech. Chem. Commun. 29, S. 75 (1964)

34 Puffr, R., Sebenda, J., J. Polym. Science C, 1967, S. 79

35 Hopf, H., Müller, A., Wenger, F., Die Polyamide, Berlin 1954

36 Nawrot, C. F., Veis, A., J. Am. Chem. Soc. 92, S. 3903 (1970)

37 Hanlon, Sue, Russo, S. F., Klotz, I. M., ibid. 85, S. 2024 (1963)

38 Küster, F. W., Thiel, A., Fischbeck, K., Logarithmische Rechentafeln, 94. - 99. Aufl., Berlin 1965

39 Yates, K., Riordan, J. C., Canad. J. Chem. 43, S. 2328 (1965)

40 Horne, R. A., Survey 4, S. 1 (1968)

41 Sack, W., Fortschr. 4, S. 653 (1965)

42 Mureinik, R. J., Robb, W., Spectrochim. Acta 24 A, S. 377 (1968)

43 Dermer, O. C., Hamm, G. E., Ethylenimine and other Aziridines, New York 1969

44 Ziegeler, L., Dissertation, Göttingen 1968

45 Ziegler, M., Ziegeler, L., Winkler, H., Mikrochim. Acta 1970, S. 1312

46 Schwedt, G., Diplomarbeit, Göttingen 1969

47 Streit, G., Diplomarbeit, Göttingen 1973

48 Thiele, H., Gronau, K.-H., Makromol. Chemie 59, S. 207 (1963)

49 Haszeldine, R. N., Jander, J., J. Chem. Soc. 1954, S. 691

50 Convay, B. E. in Physical Chemistry, An Advanced Treatise, Vol. IX A, New York 1970

51 Prue, J. E., Ionic Equlibria in The International Encyclop. of Phys. Chem and Chem. Physics, Oxford 1966

52 Grankina, Z. A., Chuchalin, L. K., Peshcheritskii, B. I., Kuzin, I. A., Khranenko, S. P., Russ. J. of Phys. Chem. 43, S. 1371 (1969)

53 Wegler, R., in Houben-Weyl, Methoden d. org. Chemie, Bd. 14/2, S. 564, 4. Aufl., Stuttgart 1963

54 Meerwein, H., Delfs, D., Morschel, H., Angew. 72, S. 927 (1960)

Lebenslauf

Am 9. April 1946 wurde ich als einziges Kind des Architekten Georg Kollek und seiner Ehefrau Gertraud, geb. Lange, in Neuenkirchen im Kreis Osterholz geboren. Ab 1952 besuchte ich in Bremen-Vegesack die Grundschule und anschließend das Gerhard-Rohlfs-Gymnasium, wo ich 1965 die Reifeprüfung ablegte.

Zum Sommersemester 1965 schrieb ich mich an der mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Göttingen mit dem Studienfach Chemie ein. Die Diplom-Chemiker-Vorprüfung legte ich im Oktober 1970 ab.

Meine Diplomarbeit mit dem Thema "Extraktionen von Übergangsmetallen mit Tetrahydrofuran unter Berücksichtigung von Aussalzeffekten" fertigte ich bei Herrn Prof. Dr. M. Ziegler an. Im Mai 1972 legte ich in Göttingen die Diplom-Chemiker-Hauptprüfung ab.

Im Anschluß daran begann ich mit den Arbeiten an der vorliegenden Dissertation über "Carbonsäureamide und Polyamine in der analytischen Chemie von Übergangsmetallen" unter der Leitung von Herrn Professor Dr. M. Ziegler.